ФИЗИЧЕСКАЯ МЕЗОМЕХАНИКА и компьютерное конструирование материалов

В двух томах

ТОМ 2

Ответственный редактор
академик *В.Е. Панин*



НОВОСИБИРСК
"НАУКА"
СИБИРСКАЯ ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ФИРМА РАН
1995

УДК 539.3
ББК 30.3
Ф48

Авторы

В.Е. Панин, П.В. Макаров, С.Г. Псахье, Ю.А. Хон, В.М. Кузнецов, Е.В. Чулков, В.Е. Овчаренко, С.Н. Кульков, И.И. Наумов, А.И. Лотков, Ю.Р. Колобов, Ю.Н. Сараев, В.П. Безбородов, Н.М. Русин, П.В. Бурков, Г.А. Прибытков, В.Н. Хачин и др.

Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. / В.Е. Панин, П.В. Макаров, С.Г. Псахье и др. — Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. — Т. 2. — 320 с., [0,5] л. вкл.
ISBN 5—02—030841—2

В монографии изложены принципы создания материалов конструкционного и инструментального назначения и методы их упрочнения на основе физической мезомеханики. Разработана методология их компьютерного конструирования. Рассмотрены пути формирования эффективных структур в композитах, обеспечивающих их высокие механические и эксплуатационные свойства. Исследования проводятся на разных масштабных уровнях, иерархически связанных друг с другом.

Книга предназначена для специалистов в области механики и физики пластичности и прочности материалов, физического и прикладного материаловедения.

Табл. 10. Ил. 156. Библиогр.: 441 назв.

Physical mesomechanics and computer-aided design of materials: In 2 vol. / V.E. Panin, P.V. Makarov, S.G. Psakhie et al. — Novosibirsk: Nauka. Siberian Publishing Firm RAN, 1995. — Vol. 2. — 320 p.

There are given creating principles of materials for tools and constructions and methods of strengthening them based on physical mesomechanics. The methodology of computer-aided design of advanced materials and technologies has been developed. The creating ways of efficiency of structures in composites, which ensure their performance and high mechanical characteristics have been considered. The investigations are carried out in different scale levels, which are connected with each other by hierarchy.

The book is for specialists in the field of mechanics, plasticity and strength physics of materials, physical and applied materials science.

Tabl. 10. Fig. 156. Bibliogr.: 441.

Рецензенты

доктора физико-математических наук *Л.Е. Попов, Т.М. Платова*

Утверждено к печати
Институтом физики прочности и материаловедения
СО РАН

Ф $\frac{2004070000-018}{042(02)-95}$ Без объявления

ISBN 5—02—030841—2

Глава 14

МЕТОДОЛОГИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПРОЧНОСТИ

14.1. Предварительные замечания

Проблема компьютерного конструирования материала фактически является обратной задачей. При конструировании материала (с этой точки зрения) необходимо ответить на вопрос: какова должна быть его внутренняя организация, чтобы он обладал, например, оптимальными прочностными характеристиками или был устойчив к деформациям сдвига и т.д.

Фундаментальной научной базой компьютерного конструирования материалов конструкционного назначения служит физическая мезомеханика структурно-неоднородной среды [1]. Именно динамика мезопроцессов пластического деформирования и разрушения определяет реакцию конкретного материала на нагружение. Экспериментальное и теоретическое изучение этих вопросов (см. гл. 1—9 наст. книги) показало, что развитие событий на макроуровне в каждой макрочастице образца и ответ на вопрос — будет ли материал продолжать пластически деформироваться или начнется раскрытие трещины (несплошности), — полностью обусловлены ситуацией, сложившейся на мезоуровне в представительном мезообъеме (который, согласно принятой здесь терминологии, и является макрочастицей). Таким образом, в проблеме компьютерного конструирования материалов с заданными эксплуатационными характеристиками ключевой вопрос — поведение под нагрузкой представительного мезообъема.

Для оценки прочностных характеристик материала необходимо знать поведение мезообъема при различных способах нагружения (растяжении, сжатии, сдвиге, сложном нагружении). Следует заметить, что в самом (внутри) мезообъеме из-за неоднородности его внутреннего строения всегда реализуется сложное нагружение. Когда мы говорим о простых видах нагружения мезообъема, то имеем в виду задание соответствующих граничных условий. Испытывая представительный мезообъем, мы тем самым отвечаем на вопрос: как поведет себя та или иная часть конструкции или детали будущей машины, если в ней возникнет соответствующее напряженно-деформированное состояние. Таким образом, методами мезомеханики может быть решена проблема оптимального выбора материала для конкретных деталей и конструкций. Действительно, решив задачу о напряженно-деформированном состоянии для конкретной нагруженной детали обычными методами механики сплошной среды и выделив особо (опасно, критически) на-

груженные участки, определив тип их нагружения, можно затем изучить поведение представительных мезообъемов различных материалов при таких же способах нагружения и ответить на вопрос: как влияет выбранная структура материала на прочность детали или конструкции.

Следовательно, представительный мезообъем, отражая все основные особенности внутреннего строения материала, является достаточным объектом для исследования механических и прочностных свойств материала.

С методической точки зрения при расчетах нагружения мезообъема необходимо решить две задачи:

1) учесть, насколько это возможно, характерные особенности мезоструктуры: элементы или фрагменты структуры, границы раздела фрагментов, изменение физико-механических характеристик при переходе через границу от одного структурного элемента к другому. Данная задача может быть решена разными способами. При проведении расчетов для конкретных мезообъемов материала мы пользовались фотографиями, полученными с помощью оптического или электронного микроскопа. Затем, после ввода сканером или с помощью телевизионной камеры в память машины, полученное изображение обрабатывалось, оттенялись границы, удалялись второстепенные детали. После этого сходным структурным элементам присваивался свой цвет, который выступал как характерный идентификатор-метка соответствующих элементов структуры. В общем случае каждому цвету соответствует свой набор физико-механических характеристик. Так могут быть отмечены различные зерна, ячейки, приграничные области, твердые включения, выделения (сегрегации) различных фаз, дисперсно-упрочняющие частицы и т.д.;

2) решить задачу о схеме пластического деформирования материала в точке, что в широком смысле равносильно построению физической теории пластичности, т.е. необходимо записать соотношения между напряжениями и деформациями, которые отражают реальную схему развития необратимых сдвигов в кристаллах. Это чрезвычайно сложная проблема. С одной стороны, она не может быть формализована такими простыми математическими моделями, как феноменологические теории пластичности классической механики [2—5], с другой — хорошо известно, что пластическая деформация кристаллов является следствием движения микроструктурных несовершенств кристаллической решетки. Экспериментально изучены микромеханизмы пластического деформирования: скольжение, двойникование, диффузия. Эти элементарные акты пластической деформации изучаются физикой твердого тела и теорией дислокаций. Но несмотря на значительные успехи, достигнутые в данном направлении, теория дислокаций не в состоянии предсказать пластические свойства отдельного кристаллического зерна, не говоря уже о прогнозе пластических свойств и закономерностей процесса деформирования поликристаллического агрегата.

Применительно к металлам, у которых работает дислокационный канал массопереноса, попытки построения физической теории пластичности предпринимались уже давно [6]. Однако всеобщее внимание

проблема привлекла к себе после опубликования работы С. Батдорфа и Б. Будянского [7]. Первоначально теория скольжения Батдорфа—Будянского воспринималась как принципиально новый подход, существенно отличающийся от теории пластического течения и деформационной теории пластичности. Однако позже В. Койтером было показано [8], что теорию скольжения можно рассматривать как частный случай теории пластического течения с сингулярной поверхностью нагружения.

Теория скольжения описывает некоторые физические эффекты, наблюдаемые при пластическом деформировании поликристаллов, лучше, чем феноменологические теории пластичности, однако в целом она не выдержала экспериментальной проверки [9, 10]. Это обстоятельство стимулировало появление ряда новых физических теорий пластичности, обзор которых приведен в работах [11—15].

В хорошо изученных моделях классической теории пластичности [3—5] реализуется представление о развитии деформации в виде двухстадийного процесса: упругого и пластического. На стадии пластического течения считается реализуемым любое формоизменение материала. Применение этих моделей для поликристаллических материалов означает принятие гипотезы о том, что в любой точке образца (элементарном представительном объеме материала) всегда найдется необходимое число активных систем скольжения, обеспечивающих сохранение сплошности. Существенно также допущение об одновременной активизации всех систем скольжения в данной точке. Примером реализации таких представлений в механике деформируемого твердого тела могут служить модели, использующие критерии начала пластичности Треска, Мизеса, Хилла и др. [3—4]. Для материалов, не обладающих способностью к сколь-нибудь земетному пластическому деформированию, эти критерии зачастую используются в качестве феноменологических критериев разрушения.

В отличие от классических моделей одной из основ мезомеханики как науки о закономерностях деформирования структурно-неоднородных сред [1] является представление о многостадийности процесса деформации. Эволюция элементов внутренней структуры на разных этапах процесса включает разрушение старых и(или) образование новых структурных элементов. Подобные представления открывают возможность моделирования и, следовательно, решения вопроса о том, закончится процесс нагружения образца его разрушением или развитием глубокой пластической деформации. В то же время это требует построения новых физических моделей пластического течения, отличных от классических. Следует подчеркнуть, что основная проблема заключается не столько в моделировании очевидной при анализе на мезоуровне неоднородности напряженно-деформированного состояния, обусловленной неоднородностью материала, сколько в адекватном описании закономерностей деформации в данной точке на различных этапах нагружения. Учет неоднородности материала позволяет в рамках традиционных упруго-идеальнопластических моделей механики описать процессы локализации пластических деформаций по границам

блоков, зерен и других фрагментов структуры. Но тогда в результате локализации пластических деформаций в некоторых областях деформирование смежных областей прекращается, и становится проблематичным описание эволюции структурных элементов, их дробления или слияния. К особенностям деформирования структурных элементов поликристаллических материалов, которые трудно объяснить одной лишь неоднородностью, относятся линии вторичного скольжения и полосы сдвига [1, 16].

Для учета отмеченных особенностей деформирования рассматривается математическая модель пластического течения, позволяющая моделировать возникновение полос сдвига как результат наложения эффектов, обусловленных неоднородностью материала (различием свойств при переходе от одной точки пространства к другой) и последовательной активизацией различных систем скольжения в данной точке на различных этапах деформирования. С точки зрения численной реализации существенно то, что эти результаты удается получить методами механики сплошной среды, не вводя разрывных полей перемещений по плоскостям облегченного скольжения. В таком случае модель приобретает некоторые черты, характерные для моментной теории сплошных сред.

14.2. Вариационная постановка задачи инкрементальной теории пластичности

14.2.1. Основные соотношения инкрементальной теории

Для численного моделирования процесса пластического течения анизотропного материала используется инкрементальная теория, формулировка которой подробно рассмотрена, например, К. Васидзу в работе [2]. Основные положения этого подхода вытекают из представления пути деформирования в виде последовательности равновесных состояний $\Omega^{(0)}$, ..., $\Omega^{(n)}$, $\Omega^{(n+1)}$, ..., где $\Omega^{(n)}$ — некоторое актуальное состояние равновесия. Уравнения инкрементальной теории строятся в предположении, что состояние $\Omega^{(n+1)}$ является бесконечно близким к состоянию $\Omega^{(n)}$ и, следовательно, определяющие уравнения могут быть линеаризованы относительно приращений переменных состояния в окрестности актуальной конфигурации $\Omega^{(n)}$. Решение таких уравнений позволяет определить значения переменных в состоянии $\Omega^{(n+1)}$ и продолжить процесс по некоторому параметру нагружения. Предполагая, что в моделируемых процессах скорости деформаций малы, можно, что также показано в [2], распространить этот подход на квазистатические задачи. Так как в данном случае время в определяющих уравнениях выступает в качестве параметра, то соотношения могут быть записаны не только в скоростях, но и в приращениях переменных, описывающих напряженно-деформированное состояние материала.

Положение произвольной материальной точки тела в состояниях $\Omega^{(0)}$ (начальная конфигурация), $\Omega^{(n)}$ (текущая равновесная конфигурация), $\Omega^{(n+1)}$ (искомая равновесная конфигурация, соответствующая данному шагу нагружения) в ортогональной декартовой системе координат описывается радиус-векторами:

$$
\begin{gathered}
\mathbf{r}^{(0)} = x_i \cdot \mathbf{i}_i, \\
\mathbf{r}^{(n)} = X_i \cdot \mathbf{i}_i = \mathbf{r}^{(0)} + \mathbf{u} = (x_i + u_i)\mathbf{i}_i, \qquad (14.1) \\
\mathbf{r}^{(n+1)} = Y_i \cdot \mathbf{i}_i = \mathbf{r}^{(0)} + \mathbf{u} + \Delta\mathbf{u} = (x_i + u_i + \Delta u_i)\mathbf{i}_i,
\end{gathered}
$$

где $\mathbf{i}_i$ $(i = 1, 2, 3)$ — единичные орты системы координат; $\mathbf{u}$ — вектор перемещений в состоянии $\Omega^{(n)}$; $\Delta\mathbf{u}$ — вектор приращений перемещений при переходе в состояние $\Omega^{(n+1)}$.

В качестве меры деформаций при переходе из состояния $\Omega^{(n)}$ в $\Omega^{(n+1)}$ используется модифицированный тензор деформаций Грина:

$$
2\Delta^* e_{ij} = \frac{\partial r^{(n+1)}}{\partial X_i}\frac{\partial r^{(n+1)}}{\partial X_j} - \frac{\partial r^{(n)}}{\partial X_i}\frac{\partial r^{(n)}}{\partial X_j} = \frac{\partial \Delta u_i}{\partial X_j} + \frac{\partial \Delta u_j}{\partial X_i} + \frac{\partial \Delta u_k}{\partial X_j}\frac{\partial \Delta u_k}{\partial X_j}, \qquad (14.2)
$$

т.е. на $(n+1)$ шаге за отсчетное состояние принимается состояние $\Omega^{(n)}$, и решение проводится в переменных Лагранжа. Следует отметить, что в качестве меры деформаций в численной модели может быть использована и первая часть формулы (14.2). Конечно, это связано с усложнением расчетов, но не столь уж существенным по сравнению с вариантом, учитывающим нелинейные члены в выражении тензора деформаций через перемещения. В том и другом случае на каждом шаге нагружения задача сводится к системе нелинейных сеточных уравнений, решение которой осуществляется, например, методом Ньютона—Рафсона [17].

Для описания напряженного состояния в данной работе выбран вариант инкрементальной теории [2], использующий тензоры напряжений Эйлера—Коши σ^E_{ij} и $\sigma^E_{ij} + \Delta\sigma_{ij}$, действующие в произвольной точке $\mathbf{r}$ тела в состоянии $\Omega^{(n)}$ и $\Omega^{(n+1)}$ соответственно, а также модифицированный тензор напряжений Кирхгофа $\sigma^E_{ij} + \Delta^*\sigma_{ij}$, действующий в состоянии $\Omega^{(n+1)}$, где $\Delta^*\sigma_{ij}$ — тензор приращений напряжений Трусделла [3, 18]. Напряжения σ^E_{ij} — напряжения, отнесенные к единице площади граней $X_i = \text{const}$, $X_i + dX_i = \text{const}$ $(i = 1, 2, 3)$ элементарного параллелепипеда, содержащего точку $\mathbf{r}$, а $\sigma^E_{ij} + \Delta\sigma_{ij}$ — напряжения на гранях элементарного параллелепипеда $Y_i = \text{const}$, $Y_i + dY_i = \text{const}$ $(i = 1, 2, 3)$, отнесенные к единице площади в состоянии $\Omega^{(n+1)}$. В свою очередь, $\sigma^E_{ij} + \Delta^*\sigma_{ij}$ — это напряжения, действующие в состоянии $\Omega^{(n+1)}$, но отнесенные к единице площади соответствующей грани элементарного параллелепипеда в состоянии $\Omega^{(n)}$, т.е. вычисленные в системе координат X_i, считающихся сопутствующими (лагранже-

выми) на $(n+1)$ шаге процесса. Закон преобразования этих тензоров имеет вид [2]

$$\sigma_{ij}^E + \Delta\sigma_{ij} = J^{-1}\frac{\partial Y_i}{\partial X_k}\frac{\partial Y_j}{\partial X_l}(\sigma_{kl}^E + \Delta^*\sigma_{kl}), \tag{14.3}$$

где J — якобиан преобразования, равный отношению элементарных объемов в конфигурациях $\Omega^{(n+1)}$ и $\Omega^{(n)}$:

$$J = \frac{\partial(Y_1, Y_2, Y_3)}{\partial(X_1, X_2, X_3)} = \frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\frac{\partial Y_i}{\partial X_l}\frac{\partial Y_j}{\partial X_m}\frac{\partial Y_k}{\partial X_n} = \frac{dV^{(n+1)}}{dV^{(n)}}.$$

14.2.2. Касательная линеаризация определяющих соотношений

Связь между приращениями напряжений и деформаций в инкрементальной теории постулируется [2] в виде соотношений

$$\Delta^*\sigma_{ij} = C_{ijkl}^* \cdot \Delta^* e_{kl}, \tag{14.4}$$

представляющих собой касательную линеаризацию более общей зависимости вида

$$\Delta^*\sigma_{ij} = \varphi_{ij}(\Delta^* e_{kl}).$$

В упругой области $C_{ijkl}^* = C_{ijkl}$ есть тензор упругих постоянных анизотропного тела. При пластическом течении величины C_{ijkl}^* являются, вообще говоря, функционалами от пути нагружения и учитывают влияние предыстории нагружения. Для описания пластического течения материала используется ассоциированный закон течения [3, 5]

$$\Delta^* e_{ij}^p = \Lambda\frac{\partial f}{\partial\sigma_{ij}}, \quad \Lambda \geqslant 0, \tag{14.5}$$

где роль пластического потенциала выполняет функция нагружения (текучести)

$$f(\sigma_{ij}, e_{ij}^p, \varkappa) = 0.$$

Здесь через $\varkappa$ обозначена совокупность внутренних параметров состояния, связанных с пластической деформацией. Структуру параметров уточнять не будем, поскольку далее ограничимся классом идеально-пластических материалов, для которых функция текучести имеет вид

$$f(\sigma_{ij}) = 0. \tag{14.6}$$

Кроме того, будем считать материал пластически несжимаемым, т.е.

$$\Delta^* e_{ij}^p \cdot \delta_{ij} = 0, \qquad \frac{\partial f}{\partial\sigma_{ij}}\delta_{ij} = 0. \tag{14.7}$$

В этом случае, как легко убедиться, функция (14.6) не будет зависеть от гидростатической части тензора напряжений.

Если функция текучести известна, то для упруго-идеальнопластического материала соотношения (14.4) можно представить так:

$$\Delta^*\sigma_{ij} = \left(C_{ijkl} - \alpha^* C_{mnkl} \frac{\partial f/\partial\sigma_{ij} \cdot \partial f/\partial\sigma_{mn}}{(\partial f/\partial\sigma_{pq} \cdot \partial f/\partial\sigma_{pq})}\right)\Delta^* e_{kl}, \tag{14.8}$$

где $\alpha^* = 1$ в процессе пластического нагружения и $\alpha^* = 0$ при упругом деформировании или при разгрузке из пластического состояния:

$$\alpha^* = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad f(\sigma_{mn}) = 0, \quad \dfrac{\partial f}{\partial\sigma_{mn}} \cdot de_{mn} \geqslant 0, \\ 0 & \text{при} \quad f(\sigma_{mn}) < 0, \\ 0 & \text{при} \quad f(\sigma_{mn}) = 0, \quad \dfrac{\partial f}{\partial\sigma_{mn}} \cdot de_{mn} < 0. \end{cases}$$

Соотношения (14.8) получены из условия, что на $(n + 1)$ шаге нагружения тензор приращения напряжений должен лежать в плоскости, касательной к поверхности текучести (14.6). Производные от функции текучести при этом вычисляются по значениям напряжений σ_{ij}^E, соответствующих актуальному состоянию $\Omega^{(n)}$ и определяющих некоторую точку на поверхности текучести.

Физическое содержание соотношений (14.8), полученных чисто формальным путем, состоит в следующем. Пусть исследуемый образец, занимающий в исходном состоянии равновесную конфигурацию $\Omega^{(0)}$, находится под воздействием некоторой системы внешних сил. Предположим, что переход от состояния $\Omega^{(n)}$ к состоянию $\Omega^{(n+1)}$ соответствует очередному этапу упругопластического нагружения. Тогда первоначальная реакция на внешнее воздействие произвольного элементарного объема нагружаемого образца будет упругой; приращения напряжений и деформаций будут связаны линейной зависимостью

$$\Delta^*\sigma_{ij} = C_{ijkl}\,\Delta^* e_{kl}, \tag{14.9}$$

что соответствует первому члену в правой части равенства (14.8).

В последующие моменты времени в работу включаются различного рода релаксационные и диссипативные механизмы, протекающие на разных масштабных и структурных уровнях. В результате часть механической энергии, запасенной в элементарном объеме, будет рассеяна; полное приращение деформаций $\Delta^* e_{kl}$ представится в виде суммы обратимой (упругой) $\Delta^* e^e_{kl}$ и необратимой (пластической) $\Delta^* e^p_{kl}$ составляющих:

$$\Delta^* e_{kl} = \Delta^* e^e_{kl} + \Delta^* e^p_{kl},$$

а тензор приращения напряжений в равновесном состоянии элементарного объема в конфигурации $\Omega^{(n+1)}$ запишется в виде

$$\Delta^*\sigma_{ij} = C_{ijkl}\,\Delta^* e^e_{kl} = C_{ijkl}(\Delta^* e_{kl} - \Delta^* e^p_{kl}).$$

Отсюда видно, что протекающие релаксационные процессы приводят к снижению уровня напряжений на некоторую величину, связанную с остаточной пластической деформацией. Следовательно, чтобы перейти от одного равновесного состояния $\Omega^{(n)}$ к другому $\Omega^{(n+1)}$, необходимо из приращения $\Delta^*\sigma_{ij}$, соответствующего упругой реакции (14.9), вычесть неравновесную часть тензора напряжений, обусловленную релаксацией и связанную с пластической деформацией $\Delta^* e^p_{kl}$. В итоге приходим к соотношениям (14.8), где второй член в правой части описывает неравновесную релаксационную составляющую тензора напряжений.

Отметим, что рассматривая достаточно медленный процесс квазистатического или динамического нагружения как реализацию последовательности $\Omega^{(0)}, \ldots, \Omega^{(n)}, \Omega^{(n+1)}, \ldots$ бесконечно близких равновесных состояний, мы полностью отвлекаемся от деталей и механизмов переходных неравновесных процессов релаксации, протекающих на более низком микроскопическом уровне. Здесь важно лишь правильно воспроизводить напряженно-деформированное состояние в равновесных конфигурациях $\Omega^{(n)}$. Правомочность такого подхода очевидна, поскольку соответствующие времена релаксации значительно меньше характерного времени нагружения (или шага по времени в динамических задачах). С этой точки зрения формулы (14.8) представляют собой корректно сформулированные определяющие соотношения, описывающие упругопластическое деформирование на мезоуровне, соответствующем масштабу зерна в поликристаллических материалах или масштабу включений в композитах. Отметим также, что последующее пластическое течение тоже можно трактовать как релаксационный процесс. Результат этого процесса полностью описывается уравнениями (14.8), хотя и в данном случае (на мезоуровне) мы не формулируем соотношений, соответствующих кинетике переходных неравновесных процессов. Важно знать только окончательное значение напряжений, когда релаксационные процессы закончатся. Если же время релаксации и характерное время рассматриваемой задачи — сопоставимые по порядку величины, то разработка релаксационных уравнений состояния и их компьютерная реализация являются составной частью математической модели. Тогда описание конкретной кинетики развития релаксационного процесса обязательно.

Если шаг по параметру нагружения бесконечно мал, то определяющие соотношения (14.8), записанные для бесконечно малых приращений $d\sigma_{ij}$, de_{ij} (или для скоростей изменения этих тензоров $\dot\sigma_{ij}$, $\dot e_{ij}$), теоретически обеспечивают движение изображающей точки σ^E_{ij} в пространстве напряжений по поверхности текучести (14.6) Однако в числен-

ных расчетах мы всегда имеем дело с конечным шагом. Поэтому тензор напряжений, вычисленный для состояния $\Omega^{(n+1)}$,

$$(\sigma_{ij}^E)^{(n+1)} = (\sigma_{ij}^E)^{(n)} + \Delta^*\sigma_{ij} \tag{14.10}$$

будет находиться вне поверхности текучести. Равенство (14.6) не будет нарушено лишь в том случае, если точка нагружения $(\sigma_{ij}^E)^{(n)}$ принадлежит плоской грани поверхности текучести; для строго выпуклых поверхностей, например поверхности текучести Мизеса

$$f(\sigma_{pq}) \equiv \frac{1}{2}\left(\sigma_{pq} - \frac{1}{3}\sigma_{kk}\delta_{pq}\right)\left(\sigma_{pq} - \frac{1}{3}\sigma_{kk}\delta_{pq}\right) - \frac{1}{3}Y_0 = 0, \tag{14.11}$$

вместо (14.6) будет иметь место равенство

$$f((\sigma_{ij}^E)^{(n+1)}) = \Delta f^{n+1/2},$$

где $\Delta f^{n+1/2} > 0$ — некоторая невязка, зависящая от текущего значения параметра нагружения и кривизны поверхности $f(\sigma_{pq}) = 0$ в точке нагружения. Значение невязки накапливается, и уже через несколько шагов нагружения условие текучести может быть существенно нарушено. По этой причине необходимо на каждом этапе нагружения производить коррекцию вычисленного напряженного состояния (14.10) так, чтобы равенство (14.6) для скорректированных компонентов тензора напряжений выполнялось точно.

Для регулярных поверхностей текучести процедура коррекции является тривиальной. Например, для (14.11) она сводится к умножению всех компонент тензора напряжений на некоторый корректирующий множитель (теории течения и корректировка напряжений с использованием критерия Мизеса, когда любое формоизменение возможно) [19]. Вопрос о коррекции напряжений для сингулярных поверхностей текучести будет рассмотрен ниже. Такие поверхности неизбежно должны появиться, если принять во внимание ограниченное число систем скольжения и их неодновременную активизацию [8].

14.2.3. Модель пластического течения, основанная на концепции скольжения

Классические теории пластического течения с регулярными поверхностями нагружения основаны на некоторых гипотезах формального характера. Основу для принятия этих гипотез дает макроэксперимент [4, 16], реальная же структура поликристаллических материалов и хорошо известная картина пластического деформирования отдельных зерен [1, 16] совершенно не принимаются во внимание. Такой подход имеет свои преимущества и недостатки [4].

Альтернативный подход состоит в том, чтобы в основу теории пластичности положить некоторые физические представления о механизме протекания пластической деформации на микро- и мезоуров-

нях. Многочисленные опытные данные, надежно установленные из экспериментов над монокристаллами [20], свидетельствуют о том, что основным микромеханизмом пластической деформации, протекающей под действием касательных напряжений, является трансляционное скольжение вдоль некоторых кристаллографических плоскостей, причем гидростатическое напряженное состояние не оказывает заметного влияния на развитие пластических сдвигов. Известно, что плоскости скольжения — это плоскости наиболее плотной упаковки атомов, направление же скольжения совпадает с направлением (в плоскостях скольжения), где расстояние между центрами соседних атомов минимально.

Обычно скольжение развивается в нескольких системах одновременно. Сдвиг, происходящий в одной системе скольжения, сопровождается образованием новых дефектов, что оказывает упрочняющее действие на другие системы. Проблема количественного описания эффектов взаимного влияния различных систем скольжения друг на друга достаточно сложна и требует введения дополнительных гипотез. Этот вопрос здесь не затрагивается; далее предполагается, что сдвиги в различных системах скольжения происходят независимо.

С микроскопической точки зрения процесс скольжения обусловлен движением дислокаций; при выходе отдельной дислокации на поверхность кристалла, т.е. при ее исчезновении, две части кристалла, расположенные по разные стороны от плоскости движения дислокации, оказываются смещенными на величину вектора Бюргерса. Чтобы осуществить такое движение дислокаций, нужно преодолеть как межатомные силы, так и силы противодействия со стороны остальных дефектов. Необходимое для этого усилие можно охарактеризовать определенным предельным значением касательного напряжения τ_0. При наличии нескольких систем скольжения процесс пластического сдвига начинается в тех из них, где имеются дислокации, и действующее касательное напряжение превышает значение τ_0. Поэтому в монокристаллах скольжение локализуется в отдельных слоях, в промежутках между которыми происходит только упругая деформация кристаллической решетки.

Исходя из теории скольжения, можно построить кусочно-линейные поверхности нагружения. Предположим, что в данной точке поликристаллического образца в рассматриваемый момент времени имеется N потенциальных систем скольжения. Каждая k-я система скольжения задается парой ортогональных единичных векторов $\mathbf{m}^{(k)}$ и $\mathbf{n}^{(k)}$. Вектор $\mathbf{n}^{(k)}$ направлен по нормали к семейству параллельных плоскостей скольжения, вектор $\mathbf{m}^{(k)}$ задает направление скольжения. Касательное напряжение $\tau^{(k)}$, действующее в рассматриваемой системе скольжения, вычисляется по формуле

$$\tau^{(k)} = g_{ij}^{(k)} \cdot \sigma_{ij}, \quad g_{ij}^{(k)} = n_i^{(k)} \cdot m_j^{(k)} \quad (i, j = 1, 2, 3), \qquad (14.12)$$

где σ_{ij} — компоненты тензора напряжений относительно системы отсчета; верхний индекс k, фиксирующий систему скольжения, не является

тензорным и по нему не производится суммирование. Чтобы подчеркнуть этот факт, он заключен в скобки. Соотношение (14.12) представляет собой обычную формулу, связывающую компоненты тензора напряжений в различных ортогональных системах координат.

Согласно закону Шмида для монокристаллов [20], скольжение в системе (k) начинается тогда, когда касательное напряжение $\tau^{(k)}$ достигнет определенного порогового значения $\tau_0^{(k)}$. Начиная с этого момента k-я система скольжения становится активной. Возникающий в результате пластический сдвиг $d\gamma^{(k)}$ представляет собой относительное перемещение двух параллельных плоскостей рассматриваемой системы (k), находящихся на единичном расстоянии. Вводя обозначение

$$F^{(k)} \equiv \mid g_{ij}^{(k)} \cdot \sigma_{ij} \mid - \tau_0^{(k)}, \tag{14.13}$$

условие активности k-й системы скольжения можно записать в виде

$$F^{(k)}(\sigma_{ij}) = 0. \tag{14.14}$$

Это уравнение, линейное относительно компонент σ_{ij}, определяет в пространстве напряжений пару плоскостей

$$g_{ij}^{(k)}\sigma_{ij} = \pm \tau_0^{(k)}.$$

Все возможные механизмы скольжения, представленные условием (14.14) при $k = 1, ..., N$, образуют кусочно-линейное условие текучести. Остановимся на данном вопросе несколько подробнее.

Рассмотрим пространство напряжений E^n. Оно представляет собой обычное n-мерное евклидово пространство, вдоль ортов которого откладываются компоненты напряжений; размерность n зависит от типа рассматриваемого напряженного состояния (в общем случае трехмерного напряженного состояния и несимметричного тензора напряжений $n = 9$). Следуя общепринятой терминологии, линейные многообразия в пространсте E^n размерности $m < n$ будем называть m-мерными плоскостями, $(n—1)$-мерные плоскости — гиперплоскостями. Отсюда следует, что множество точек из E^n

$$\Gamma_{\pm}^{(k)} = \left\{\sigma_{ij} \in E^n : g_{ij}^{(k)}\sigma_{ij} = \pm \tau_0^{(k)}\right\}, \tag{14.15}$$

удовлетворяющее уравнению (14.14), определяет пару гиперплоскостей в пространстве напряжений. Далее рассмотрим одну из этих гиперплоскостей (и обозначим ее $\Gamma^{(k)}$, без нижнего индекса + или −), целиком относя все изложенное и на счет второй.

Гиперплоскостью $\Gamma^{(k)}$ пространство напряжений разбивается на два полупространства $E_1^{(k)}$ и $E_2^{(k)}$:

$$E_1^{(k)} = \left\{\sigma_{ij} \in E^n : F^{(k)}(\sigma_{ij}) < 0\right\},$$
$$E_2^{(k)} = \left\{\sigma_{ij} \in E^n : F^{(k)}(\sigma_{ij}) > 0\right\}. \tag{14.16}$$

Полупространства $E_1^{(k)}$, $E_2^{(k)}$ пересекаются по гиперплоскости (14.15): $\Gamma^{(k)} = E_1^{(k)} \cap E_2^{(k)}$. Очевидно, что каждое полупространство $E_i^{(k)}$ является выпуклым множеством. Множество точек

$$\varepsilon = \left\{ \sigma_{ij} \in E^n : F^{(k)}(\sigma_{ij}) < 0,\ k = 1, 2, \ldots, N \right\}, \qquad (14.17)$$

ограниченное в пространстве напряжений всеми поверхностями (14.14), задает область упругости, и, являясь пересечением N выпуклых множеств $\varepsilon = \bigcap\limits_{k=1}^{N} E_1^{(k)}$, само выпукло. Обозначим через F границу области ε. Характеризуется она следующим образом.

Рассмотрим одну из гиперплоскостей $\Gamma^{(k)}$ $(1 \leqslant k \leqslant N)$. Если ее пересечение с какой-либо другой гиперплоскостью $\Gamma^{(p)}$ — не пустое множество, т.е. $\Gamma^{(k)} \cap \Gamma^{(p)} \neq \varnothing$, то ему в E^n соответствует некоторая $(n - 2)$-мерная плоскость. Этой плоскостью $\Gamma^{(k)}$ разбивается на две $(n - 1)$-мерные полуплоскости $\Pi_{1p}^{(k)}$ и $\Pi_{2p}^{(k)}$, причем

$$\Pi_{1p}^{(k)} = \left\{ \sigma_{ij} \in \Gamma^{(k)} : F^{(p)}(\sigma_{ij}) \leqslant 0 \right\},$$

$$\Pi_{2p}^{(k)} = \left\{ \sigma_{ij} \in \Gamma^{(k)} : F^{(p)}(\sigma_{ij}) > 0 \right\}.$$

Пусть теперь

$$M = \left\{ p \in \{1, 2, \ldots, N\} : \Gamma^{(k)} \cap \Gamma^{(p)} \neq \varnothing \right\}.$$

Для каждого $i \in M$ найдем полуплоскости $\Pi_{1i}^{(k)}$ и $\Pi_{2i}^{(k)}$. Тогда множество $\Gamma_\varepsilon^{(k)}$ точек из E^n, таких что

$$\Gamma_\varepsilon^{(k)} = \bigcap_{i \in M} \Pi_{1i}^{(k)},$$

задает одну из граней области ε.

Повторяя проделанные построения для каждой из гиперплоскостей $\Gamma^{(k)}$ при $k = 1, 2, \ldots, N$, найдем все грани $\Gamma_\varepsilon^{(k)}$, ограничивающие область упругого деформирования ε. Наконец, объединение всех граней формирует множество F — кусочно-линейную поверхность текучести:

$$F(\sigma_{ij}) = \bigcap_{k=1}^{N} \Gamma_\varepsilon^{(k)}.$$

Таким образом, множество ε, заданное системой неравенств (14.17), представляет собой выпуклый многогранник, вложенный в E^n.

Определим далее ассоциированный закон течения, принимая в качестве пластического потенциала только что построенную кусочно-линейную поверхность текучести. В регулярных точках поверхности текучести этот закон имеет обычный вид (14.5); в особых точках, т.е. когда активна не одна, а несколько систем скольжения, он будет определяться, согласно принципу суперпозиции [11], линейной ком-

бинацией течений, обусловленных каждой из активных систем скольжения:

$$de_{ij}^{p} = \sum_{k=1}^{N} C^{(k)} \cdot \Lambda^{(k)} \cdot \frac{\partial F^{(k)}}{\partial \sigma_{ij}}, \quad \Lambda^{(k)} > 0, \quad k = 1, \ldots, N. \qquad (14.18)$$

Входящие в (14.18) константы $C^{(k)}$ равны единице, если система (k) активна, и равны нулю при разгрузке в k-й системе или если система скольжения пассивна, т.е.

$$C^{(k)} = \begin{cases} 1 \text{ при } & F^{(k)}(\sigma_{ij}) = 0; \quad \dfrac{\partial F^{(k)}}{\partial \sigma_{ij}} d\sigma_{ij} \geqslant 0, \\ 0 \text{ при } & F^{(k)}(\sigma_{ij}) = 0; \quad \dfrac{\partial F^{(k)}}{\partial \sigma_{ij}} d\sigma_{ij} < 0, \\ 0 \text{ при } & F^{(k)}(\sigma_{ij}) < 0. \end{cases}$$

Множители $\Lambda^{(k)}$ находятся при решении каждой конкретной задачи; они определяются напряженным состоянием в данный момент времени и предысторией развития напряженно-деформированного состояния в рассматриваемой точке образца, т.е. являются функционалами от пути нагружения.

Прямое использование соотношений (14.18) в компьютерных программах затруднено по следующей причине. Пусть напряженно-деформированное состояние в точке $\mathbf{r}$ в конфигурации $\Omega^{(\nu)}$ описывается тензором напряжений $\sigma_{ij}^{(\nu)}$. Вектор (точка) $\sigma^{(\nu)}$ с компонентами $\sigma_{ij}^{(\nu)}$, изображающий напряженное состояние в пространстве E^n, должен принадлежать области допустимых значений, состоящей из объединения множеств F и ε: если окрестность точки $\mathbf{r}$ деформируется упруго, то $\sigma^{(\nu)} \in \varepsilon$, если же в точке $\mathbf{r}$ активна хотя бы одна система скольжения, то $\sigma^{(\nu)} \in F$; область значений $E^n \setminus (F \cup \varepsilon)$ физически недопустима. Чтобы вычислить напряженно-деформированное состояние в точке $\mathbf{r}$ на следующем этапе нагружения, т.е. в конфигурации $\Omega^{(\nu+1)}$, с использованием обобщенного закона Гука и соотношений (14.18), необходимо знать состояние развивающегося в точке $\mathbf{r}$ процесса — упругое деформирование, разгрузка или активное нагружение. Для этого надо знать поведение окрестности точки $\mathbf{r}$ в конфигурации $\Omega^{(\nu+1)}$, что, в свою очередь, требует привлечения закона Гука и соотношений (14.18). Данное обстоятельство значительно усложняет расчетный алгоритм и обусловливает организацию дополнительных итерационных циклов на каждом шаге расчета.

Значительно более простой алгоритм численной реализации определяющих соотношений состоит в следующем. Независимо от направления развития процесса в точке $\mathbf{r}$ (нагружение или разгрузка), при переходе от $\Omega^{(\nu)}$ к $\Omega^{(\nu+1)}$ используется обобщенный закон Гука. Обозначим компоненты тензора напряжений в точке $\mathbf{r}$, вычисленные по упругому закону, через σ_{ij}^{*} и выясним, какой области пространства E^n

принадлежит вектор σ^*. Если $\sigma^* \in \varepsilon$, то, очевидно, $\sigma_{ij}^{(\nu+1)} \equiv \sigma_{ij}^*$, если же $\sigma^* \notin F \cup \varepsilon$, то это означает, что нарушено хотя бы одно из неравенств

$$F^{(k)}(\sigma_{ij}) \leqslant 0, \quad k = 1, \ldots, N,$$

следовательно, точка σ^*, принадлежащая недопустимой области $E^n \setminus (F \cup \varepsilon)$, должна быть возвращена на поверхность текучести перпендикулярно последней. В результате ограничивается приращение напряжений, соответствующее пластическим деформациям, что находится в полном соответствии с характером течения идеально пластических сред и ассоциированным законом (14.18).

Итак, задача сводится к нахождению ортогональной проекции точки σ^* на множество F. Аналогичная процедура приведения напряжений на поверхность текучести используется в случае гладких поверхностей, однако в рассматриваемом случае кусочно-линейных поверхностей текучести она имеет некоторые особенности, связанные с наличием на границе F как регулярных, так и сингулярных областей. Если в точке $\mathbf{r}$ активна одна система скольжения, то вектор напряжений σ^* проектируется на регулярную часть границы F — одну из гиперплоскостей (14.15); если активны несколько систем скольжения, необходимо найти ортогональную проекцию вектора σ^* на сингулярную часть границы, представляющую собой пересечение нескольких гиперплоскостей.

Рассмотрим оба случая отдельно. Предположим, что на данном этапе нагружения в рассматриваемой точке образца $\mathbf{r}$ активна одна система скольжения с номером α, $1 \leqslant \alpha \leqslant N$, причем напряженное состояние $\sigma_{ij}^*(\mathbf{r})$ таково, что

$$\begin{aligned} &F^{(k)}(\sigma_{ij}^*) < 0, \quad k = 1, \ldots, \alpha - 1, \alpha + 1, \ldots, N, \\ &F^{(\alpha)}(\sigma_{ij}^*) \geqslant 0. \end{aligned} \tag{14.19}$$

Необходимо найти ортогональную проекцию σ^* на гиперплоскость $F^{(\alpha)} = 0$, в результате чего будет реализовано условие активного нагружения в системе скольжения (α):

$$\left| g_{ij}^{(\alpha)} \cdot \sigma_{ij}^{(\nu+1)} \right| - \tau_0^{(\alpha)} = 0.$$

Задача решается легко и приводит к формулам

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{(\nu+1)} &= \sigma_{ij}^* + g_{ij}^{(\alpha)} \left[\tau_0^{(\alpha)} - \left| g_{pq}^{(\alpha)} \cdot \sigma_{pq}^* \right| \right] = \\ &= \sigma_{ij}^* - g_{ij}^{(\alpha)} \cdot F^{(\alpha)}(\sigma_{pq}^*), \end{aligned} \tag{14.20}$$

где учтено, что

$$g_{pq}^{(\alpha)} \cdot g_{pq}^{(\alpha)} = n_p^{(\alpha)} \cdot m_q^{(\alpha)} \cdot n_p^{(\alpha)} \cdot m_q^{(\alpha)} = 1.$$

Пусть теперь в рассматриваемой точке активны m ($1 \leqslant m \leqslant N$) систем скольжения; для определенности предположим, что это первые m систем:

$$F^{(k)}(\sigma^*_{ij}) \geqslant 0, \quad k = 1, ..., m,$$
$$F^{(k)}(\sigma^*_{ij}) < 0, \quad k = m + 1, ..., N. \tag{14.21}$$

Искомая проекция вектора σ^* должна принадлежать каждой из гиперплоскостей $F^{(k)} = 0$, $k = 1, ..., m$, а следовательно, и их пересечению, определяемому системой линейных уравнений

$$F^{(k)}(\sigma_{ij}) = 0, \quad k = 1, ..., m. \tag{14.22}$$

Поскольку все системы скольжения предполагаются независимыми, уравнения (14.22) будут определять некоторое $(n - m)$-мерное линейное многообразие П, т.е. $(n - m)$-мерную плоскость. Задача состоит в том, чтобы опустить перпендикуляр из точки σ^* на П, т.е. найти точку $\sigma^{(\nu+1)} \in$ П такую, чтобы вектор $\sigma^* - \sigma^{(\nu+1)}$ был ортогонален П. Для того чтобы фактически вычислить ортогональную проекцию $\sigma^{(\nu+1)}$ точки σ^* на $(n - m)$-мерное многообразие П, необходимо построить какую-либо систему линейно независимых векторов (базис в П) $\bar\beta_1, ..., \bar\beta_{n-m}$, порождающих это многообразие. Указанные векторы находятся из решения системы уравнений (14.22). Если векторы $\bar\beta_p$ определены, то проекция $\sigma^{(\nu+1)}$ может быть представлена как линейная комбинация

$$\sigma^{(\nu+1)} = \sum_{p=1}^{n-m} \gamma_p \bar\beta_p, \tag{14.23}$$

где коэффициенты γ_p вычисляются из условия ортогональности вектора $\sigma^* - \sigma^{(\nu+1)}$ к П. Для того чтобы ортогональность имела место, необходимо и достаточно, чтобы выполнялись $n - m$ равенств

$$(\sigma^* - \sigma^{(\nu+1)}, \bar\beta_p) = 0, \quad p = 1, ..., n - m, \tag{14.24}$$

где через (**a**, **b**) обозначено скалярное произведение векторов **a**, **b**.

Подставляя в (14.24) вместо $\sigma^{(\nu+1)}$ его выражение (14.23), получим систему $n - m$ линейных неоднородных уравнений относительно коэффициентов γ_q:

$$\sum_{q=1}^{n-m} (\bar\beta_q, \bar\beta_p) \cdot \gamma_q = (\sigma^*, \bar\beta_p), \quad p = 1, 2, ..., n - m. \tag{14.25}$$

Определитель этой системы $\det \|(\bar\beta_j, \bar\beta_i)\|$ является определителем Грама и в силу линейной независимости векторов $\bar\beta_p$ отличен от нуля. Следовательно, система уравнений (14.25) имеет единственное решение.

Если векторы $\bar{\beta}_p$ попарно ортогональны (этого всегда можно добиться, используя процедуру ортогонализации Грама — Шмидта), то из (14.25) получаются следующие формулы для коэффициентов γ_p:

$$\gamma_p = \frac{(\sigma^*, \bar{\beta}_p)}{(\beta_p, \bar{\beta}_p)}, \quad p = 1, 2, ..., n - m. \tag{14.26}$$

Подставляя найденные коэффициенты γ_p в (14.23), запишем окончательную формулу для вычисления проекции $\sigma^{(\nu+1)}$ точки σ^* на сингулярную часть поверхности текучести:

$$\sigma^{(\nu+1)} = \sum_{p=1}^{n-m} \frac{(\sigma^*, \bar{\beta}_p)}{(\bar{\beta}_p, \bar{\beta}_p)} \bar{\beta}_p.$$

В качестве иллюстрации изложенного алгоритма рассмотрим двумерный случай, соответствующий плоскому напряженному или плоскому деформированному состоянию, и две системы скольжения. Достаточно взять четырехмерное пространство напряжений E^4 и соответствующие компоненты тензора напряжений $\sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{22}$. Тензор напряжений, как уже отмечалось, может быть несимметричным: $\sigma_{12} \neq \sigma_{21}$. Система уравнений (14.22) для двух активных систем скольжения после введения обозначений

$$\bar{\sigma} = (\sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{22}) = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4),$$

$$\bar{a}_k \equiv (a_{k1}, a_{k2}, a_{k3}, a_{k4}) = (g_{11}^{(k)}, g_{12}^{(k)}, g_{21}^{(k)}, g_{22}^{(k)}), \quad k = 1, 2,$$

может быть записана в виде

$$\sum_{j=1}^{4} a_{kj} \cdot \sigma_j = \pm \tau_0^{(k)}, \quad k = 1, 2.$$

Это четыре различные системы уравнений, каждая из которых определяется конкретным сочетанием знаков в правых частях. Если учесть знак левой части при $\sigma = \sigma^*$, т.е.

$$\operatorname{sign} \left(\sum_{j=1}^{4} a_{kj} \cdot \sigma_j^* \right) = \operatorname{sign} (g_{pq}^{(k)} \sigma_{pq}^*),$$

где σ^* — та самая точка, проекцию которой необходимо найти, то все четыре системы уравнений могут быть записаны единообразно:

$$\begin{aligned} a_{11} \cdot \sigma_1 + a_{12} \cdot \sigma_2 + a_{13} \cdot \sigma_3 + a_{14} \cdot \sigma_4 = \tau_0^{(1)}, \\ a_{21} \cdot \sigma_1 + a_{22} \cdot \sigma_2 + a_{23} \cdot \sigma_3 + a_{24} \cdot \sigma_4 = \tau_0^{(2)}. \end{aligned} \tag{14.27}$$

Каждое из уравнений (14.27) определяет в пространстве E^4 некоторую трехмерную гиперплоскость, пересечение которой дает двумерное линейное многообразие ("ребро" поверхности текучести) — плоскость П. Векторы $\bar{\beta}_1$, $\bar{\beta}_2$ с компонентами

$$\beta_{11} = a_{12} \cdot a_{23} - a_{22} \cdot a_{13} + \alpha_1, \qquad \beta_{21} = a_{12} \cdot a_{24} - a_{22} \cdot a_{14} + \alpha_1,$$
$$\beta_{12} = a_{21} \cdot a_{13} - a_{11} \cdot a_{23} + \alpha_2, \qquad \beta_{22} = a_{21} \cdot a_{14} - a_{11} \cdot a_{24} + \alpha_2,$$
$$\beta_{13} = \Delta, \qquad \beta_{23} = 0,$$
$$\beta_{14} = 0, \qquad \beta_{24} = \Delta,$$

где

$$\alpha_2 = \frac{a_{11} \cdot \tau_0^{(2)} - a_{21} \cdot \tau_0^{(1)}}{\Delta}, \quad \alpha_1 = \frac{\tau_0^{(2)} - a_{22} \cdot \alpha_2}{a_{21}},$$

$$\Delta = a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21},$$

образуют базис плоскости П. Действительно, эти векторы линейно независимы и принадлежат каждой из гиперплоскостей (14.27), а следовательно, и их пересечению.

В приведенных формулах предполагается, что

$$\Delta \neq 0, \quad a_{21} \neq 0. \tag{14.28}$$

Если это не так, то можно принять другую (произвольную) нумерацию компонент векторов σ и a_k $(k = 1, 2)$, отличную от принятой выше. Например, можно положить

$$\bar{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4) = (\sigma_{12}, \sigma_{22}, \sigma_{21}, \sigma_{11}),$$
$$\bar{a}_k = (a_{k1}, a_{k2}, a_{k3}, a_{k4}) = (g_{12}^{(k)}, g_{22}^{(k)}, g_{21}^{(k)}, g_{11}^{(k)}), \quad k = 1, 2.$$

Поэтому, если системы скольжения независимы, неравенствам (14.28) всегда можно удовлетворить.

Перейдем от базиса $\bar{\beta}_1$, $\bar{\beta}_2$ к ортогональному базису $\bar{\varepsilon}_1$, $\bar{\varepsilon}_2$, компоненты которого вычисляются по формулам

$$\varepsilon_{1p} = \beta_{1p},$$
$$\varepsilon_{2p} = \beta_{2p} - \left(\frac{\beta_{11} \cdot \beta_{21} + \beta_{12} \cdot \beta_{22}}{1 + \beta_{11}^2 + \beta_{12}^2}\right) \varepsilon_{1p}, \quad p = 1, \ldots, 4.$$

Тогда, если вектор $\sigma^* = (\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*) = (\sigma_{11}^*, \sigma_{12}^*, \sigma_{21}^*, \sigma_{22}^*)$ характеризует напряженное состояние, вычисленное по закону Гука в точке $\mathbf{r}$, где активны две системы скольжения, то вектор σ, компоненты которого вычисляются по формулам

$$\sigma_p = \gamma_1 \varepsilon_{1p} + \gamma_2 \varepsilon_{2p}, \quad p = 1, 2, 3, 4,$$

$$\gamma_1 = \frac{\sum_{k=1}^{4} \sigma_k^* \cdot \varepsilon_{1k}}{\sum_{k=1}^{4} \varepsilon_{1k}^2}, \qquad \gamma_2 = \frac{\sum_{k=1}^{4} \sigma_k^* \cdot \varepsilon_{2k}}{\sum_{k=1}^{4} \varepsilon_{2k}^2},$$

дает ортогональную проекцию точки $\sigma^* \in E^4$ на "ребро" поверхности текучести F. Проекция вектора σ^* на грани поверхности текучести производится в соответствии с формулами (14.20).

14.2.4. Вариационно-разностная схема

Вариационно-разностная схема для решения задачи пластического течения анизотропного неоднородного тела строится на основе вариационного уравнения Лагранжа, полученного К. Васидзу [2] и модифицированного в данной работе для анализа напряженно-деформированного состояния, описываемого несимметричным тензором напряжений. Это уравнение имеет вид

$$\iiint_V (\sigma_{ij}^E + \Delta^*\sigma_{ij})\, \delta\Delta^* e_{ij} \cdot dV^{(n)} + \iiint_V (\sigma_{ij}^E + \Delta^*\sigma_{ij})\, \delta\Delta^*\omega_{ij} \cdot dV^{(n)} -$$

$$- \iiint_V (\bar{P}_i + \Delta\bar{P}_i)\, \delta(\Delta u_i)\, dV^{(n)} - \iint_{S_\sigma} (\bar{T}_i + \Delta\bar{T}_i)\, \delta(\Delta u_i)\, dS^{(n)} = 0, \quad (14.29)$$

где $\bar{P}_i + \Delta\bar{P}_i$ и $\bar{T}_i + \Delta\bar{T}_i$ — заданные объемные и поверхностные силы, а $\Delta^*\omega_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\Delta u_i}{\partial X_j} - \frac{\partial\Delta u_j}{\partial X_i} - \frac{\partial\Delta u_k}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial\Delta u_k}{\partial X_j}\right)$ — тензор материального поворота.

Уравнение (14.29) рассматривается при дополнительном условии $u_i = \bar{u}_i$ на поверхности S_u, т.е. поверхности с заданными граничными условиями в перемещениях.

Аппроксимирующие соотношения для производных $\frac{\partial u_i}{\partial X_j}$ в ячейках конечно-разностной сетки, покрывающей расчетную область в двумерной задаче, строятся на основе формулы [19, 21]

$$\operatorname{grad} u_i = \frac{\int_{\Delta l} u_i \cdot d\vec{l}}{\iint_{\Delta S} dS}, \quad (14.30)$$

являющейся следствием теоремы Гаусса—Остроградского и теоремы о среднем.

Здесь u_i — i-я компонента вектора перемещений; $d\vec{l}$ — элемент дуги контура рассматриваемой ячейки сетки, заданный его внешней

нормалью; dS — элемент поверхности; Δl, ΔS — длина контура и площадь ячейки соответственно.

Различные модификации вариационно-разностной схемы этого типа использовались ранее, например для расчета напряженно-деформированного состояния упругих анизотропных слоистых оболочек в двумерной и трехмерной постановке [22]. Для элементов сетки, ограниченных прямолинейными отрезками с длиной Δl_k и заданных нормалями $\vec{n}_k$, формула (14.30) приводит к следующей аппроксимации производных от перемещений для элемента сетки с площадью ΔS_i:

$$(\operatorname{grad} u_j)_i = \frac{\sum\limits_k (u_k + u_{k+1}) \cdot \Delta l_k \cdot \vec{n}_k}{2\Delta S_i}, \tag{14.31}$$

где u_k и u_{k+1} — соответственно одна из компонент искомого вектора перемещений в начальной и конечной точке отрезка Δl_k; j — номер компоненты вектора u_i; i — номер ячейки, для которой записаны аппроксимирующие соотношения.

Используя формулы касательной линеаризации (14.8) для выражения компонент тензора напряжений $\Delta^*\sigma_{ij}$ через приращения тензора деформаций $\Delta^* e_{ij}$, заменяя $\Delta^* e_{ij}$ и $\Delta^*\omega_{ij}$ их аппроксимацией по формуле (14.31), интегралы — конечными суммами по поверхности и контурам ячеек, а другие известные функции — их осредненными в пределах ячейки значениями, из вариационного уравнения (14.29) получим следующую систему линейных сеточных уравнений относительно неизвестных приращений компонент вектора перемещений Δu^p во всех узлах сеточной области:

$$\sum_{\Delta S_m} \left\{ \left(\frac{1}{2} \Delta^p_{kl} C^{*kl}_{ij} \frac{1}{2} \Delta^q_{ij} \right) \Delta u^p + \sigma^E_{ij} \frac{1}{2} \Delta^q_{ij} - (\bar{P}_q + \Delta \bar{P}_q) \Delta^q \right\} \Delta S^{(N)}_m -$$

$$- \sum_{\Delta S_m} \left\{ \left(\frac{1}{2} \Delta^p_{\omega ij} C^{*kl}_{ij} \frac{1}{2} \Delta^q_{\omega ij} \right) \Delta u^p + \sigma^E_{ij} \frac{1}{2} \Delta^q_{\omega ij} + C^{*kl}_{ij} \left(\frac{\partial u_k}{\partial X_1} \right) \frac{1}{2} \Delta^q_{\omega ij} \right\} \Delta S^{(N)}_m -$$

$$- \sum_{\Delta L_m} ((\bar{T}_q + \Delta \bar{T}_q) \Delta^q) \Delta L^{(N)}_m = 0 \tag{14.32}$$

при дополнительном условии $(u^p)_m = (\bar{u}^p)_m$ на граничном контуре L_m. Здесь Δ^p_{kl}, $\Delta^p_{\omega kl}$ — разностные операторы, определяющие осредненное в пределах m-й ячейки значение компонент тензоров деформаций и поворота соответственно:

$$(\Delta^* e_{ij})_m = \Delta^p_{ij} \cdot \Delta u^p, \qquad (\Delta^* \omega_{ij})_m = \Delta^p_{\omega ij} \cdot \Delta u^p,$$

а Δ^q — оператор осреднения перемещений в пределах ячейки.

Суммирование в формуле (14.32) проводится по всем ячейкам, окружающим тот узел сетки, в котором перемещения варьируются в соответствии с видом граничных условий на контуре.

Решение системы уравнений (14.32) осуществляется методом исключения Гаусса. По найденному таким образом полю смещений в узлах сеточной области вычисляются затем (по приведенным выше формулам) все характеристики напряженно-деформированного состояния для $(n + 1)$ шага процесса и выполняются преобразования для продолжения решения по параметру нагружения.

14.3. Компьютерное моделирование локализованных эффектов пластического деформирования в структурно-неоднородной среде

Описанная в разд. 14.2 математическая модель была положена в основу компьютерного моделирования процесса квазистатического нагружения элементов мезообъема структурно-неоднородной среды. Остановимся на роли мезоскопического структурного уровня в процессах скольжения и дефектообразования и проанализируем закономерности пластического деформирования отдельного зерна поликристаллического образца и группы зерен.

С этой целью рассмотрим несколько модельных структур в порядке их усложнения. Во всех случаях разрешенные направления скольжения, задаваемые априори, определяются векторами, лежащими в плоскости X_1OX_2, что соответствует задаче о плоской деформации.

14.3.1. Концентрация напряжений и развитие микрополос пластического сдвига в элементах мезоструктуры: модельная структура типа "сэндвич"

Исследуем случай плоского деформированного состояния образца типа "сэндвич" квадратного сечения со стороной 1 см при простейших схемах нагружения, сводящихся к одноосному растяжению — сжатию. Исходная геометрия образца, система координат и расчетная сетка показаны на рис. 14.1. Заштрихована область облегченного скольжения по одной базовой системе, ориентированной под углом $\pi/4$ к направлению оси растяжения — сжатия. Расчеты выполнены при следующих значениях физико-механических характеристик: модуль Юнга $E = 7{,}8 \cdot 10^5$ кг/см^2, коэффициент Пуассона $\nu = 0{,}33$, предельное напряжение в плоскости сдвига $\tau_0 = 1{,}8 \cdot 10^2$ кг/см^2.

Во всех рассмотренных в данном разделе примерах реализована кинематическая схема нагружения образца, которой соответствуют следующие граничные условия.

Нижняя граничная поверхность считалась жестко закрепленной:

$$u_1 = 0, \quad u_2 = 0, \quad X \in S_u = S_1.$$

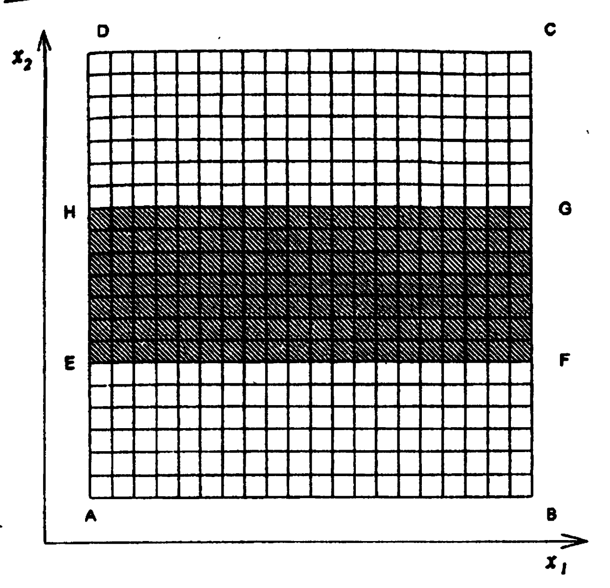


Рис. 14.1. Исходная сетка при расчете модельной структуры типа "сэндвич".

Штриховкой отмечена область с заданной плоскостью базового скольжения. AB — граничная поверхность S_1; CD — граничная поверхность S_2.

На верхней границе задавался один из двух типов граничных условий (k — номер шага нагружения):

$$u_2 = \pm k \cdot \Delta u, \quad X \in S_u = S_2, \tag{14.33}$$

$$u_1 = 0, \quad X \in S_u = S_2, \quad u_2 = \pm k \cdot \Delta u, \quad X \in S_u = S_2, \tag{14.34}$$

моделирующих различное число степеней свободы при движении захватов испытательной машины. Условия (14.34) соответствуют растяжению — сжатию в жестко закрепленных захватах, условия (14.33) означают отсутствие ограничений на боковое (горизонтальное) смещение захватов. Граничные поверхности AD, BC свободны от нагрузок.

Для удобства дальнейших ссылок (14.33), (14.34) будем называть первым и вторым типом граничных условий соответственно.

На рис. 14.2, 14.3 представлены деформированная сетка (*а*) и поле приращений смещений (*б*) при растяжении — сжатии для двух видов граничных условий и схем нагружения. В расчетах реализовано условие пластичности, соответствующее модели скольжения по одной системе плоскостей, ориентированных под углом в 45° относительно оси нагружения.

Для сравнения на рис. 14.4 приведены результаты расчета для того же образца при моделировании пластического течения на основе критерия Мизеса (14.11) и уравнений Прандтля—Рейсса [4—6]. В последнем случае процесс нагружения оказывается нечувствительным к типу граничных условий (14.33) или (14.34). В обоих вариантах картина деформации полностью симметрична.

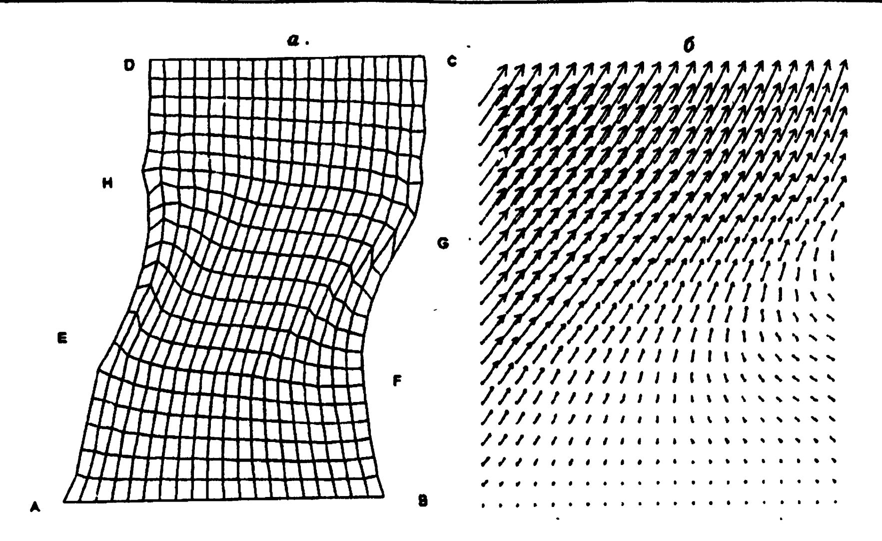


Рис. 14.2. Одноосное растяжение (первый тип граничных условий).

а — деформированная сетка; *б* — поле приращений смещений. Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}1$ и интенсивность деформаций $\varepsilon_i = 0{,}16$ в центральной точке $(l_x/2, l_y/2)$ при оценке пластичности по кусочно-гладкому условию текучести.

В противоположность этому, если в центральной части образца EFGH разрешены пластические сдвиги лишь вдоль одной системы скольжения, то, во-первых, наблюдаемая картина деформации существенно несимметрична (особенно показательны приведенные на рис. 14.2, 14.3 поля приращений смещений), а, во-вторых, при условии,

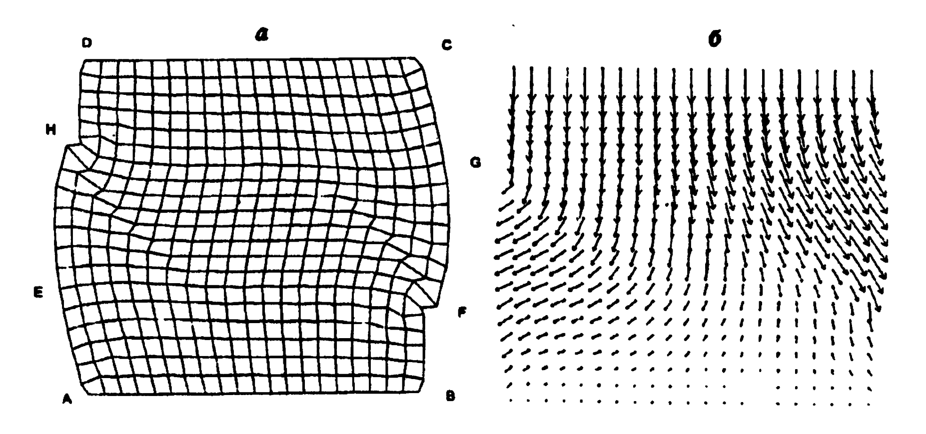


Рис. 14.3. Одноосное сжатие (второй тип граничных условий).

а — деформированная сетка; *б* — поле приращений смещений. Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}18$ и интенсивность деформаций $\varepsilon_i = 0{,}40$ в центральной точке $(l_x/2, l_y/2)$ при оценке пластичности по кусочно-гладкому условию текучести.

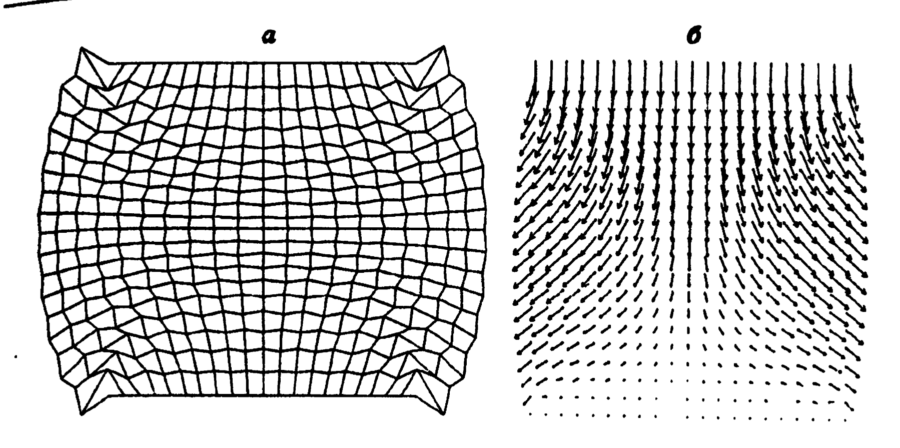


Рис. 14.4. Одноосное сжатие (второй тип граничных условий).
а – деформированная сетка; *б* – поле приращений смещений. Моделирование пластического течения на основе критерия Мизеса.

что граничные условия заданы в виде (14.33), происходит значительное смещение верхней границы DC относительно оси симметрии. Такая картина горизонтального смещения захватов испытательной машины наблюдается и в экспериментах [16, 20].

Укажем на следующую отличительную деталь процесса деформирования. Точки E, G при растяжении и F, H при сжатии являются концентраторами напряжений. Данная особенность поля напряжений приводит к формированию узких клиновидных областей (с вершинами в отмеченных точках), где наблюдается локализованное пластическое течение вследствие больших сдвиговых деформаций. В результате здесь происходит либо сильное разрушение структуры (в случае хрупких материалов), либо разрушение путем сдвига (для пластичных материалов), вызванное местным сосредоточенным пластическим течением. Описанные особенности качественно согласуются с наблюдаемой картиной разрушения металлических образцов, испытываемых на растяжение—сжатие [16].

Таким образом, приведенные результаты показывают, что описанная в разд. 14.2 модель пластического деформирования, в отличие от классической модели Мизеса, позволяет на качественном уровне воспроизводить некоторые известные опытные факты, наблюдаемые при простых видах нагружения.

14.3.2. Фрагмент мезообъема с двумя зернами

Рассмотрим пример, иллюстрирующий работу одной, а затем двух систем скольжения для более сложного элемента структуры, состоящего из двух контактирующих зерен ZrO_2 с физико-механическими характеристиками $E = 1{,}72 \cdot 10^6$ кгс/см^2, $\nu = 0{,}312$ и предельным касательным напряжением в первичной системе скольжения

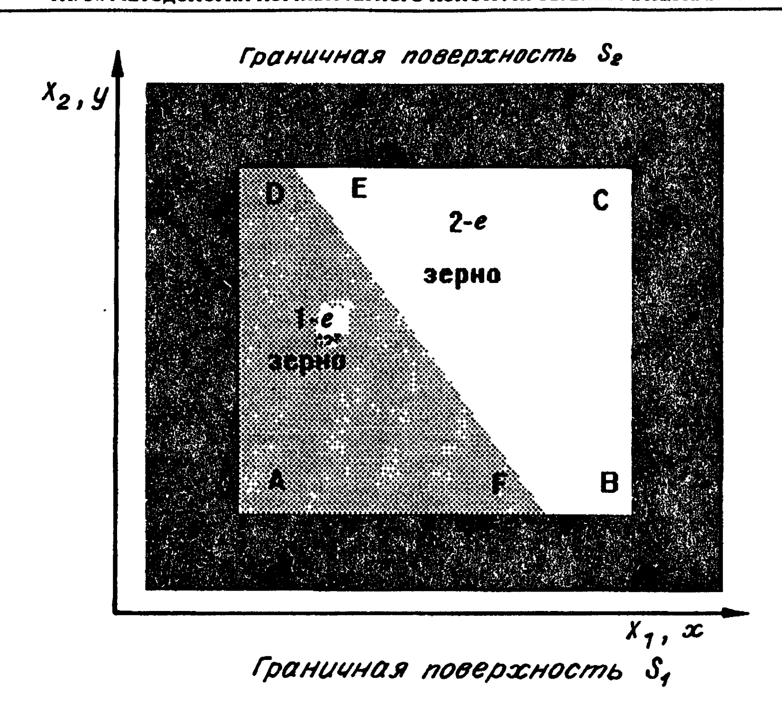


Рис. 14.5. Исходная структура, включающая два зерна в упругой "рамке".

$\tau_0^{(1)} = 1{,}9 \cdot 10^3$ кгс/см^2. Эти зерна (рис. 14.5) заключены в своеобразную абсолютно упругую "рамку" из Al_2O_3 с физико-механическими характеристиками $E = 3{,}82 \cdot 10^6$ кгс/см^2, $\nu = 0{,}253$. Упругие параметры соответствуют справочным данным для оксидных керамик при растяжении и изгибе [23].

На верхней и нижней границах "рамки" задаются граничные условия в соответствии с (14.33), (14.34), боковые границы свободны от нагрузок. Таким образом, упругая рамка, с одной стороны, передает внешнюю нагрузку на элемент мезообъема, с другой — моделирует условие стесненной деформации.

Материалы зерен и "рамки", имея в виду чисто иллюстративный характер расчетов, выбраны произвольно, но с учетом существенного различия упругих констант. Последнее обстоятельство, способствуя концентрации напряжений на "внешних" границах зерен (AB, BC, CD, DA), позволит представить ожидаемые локальные эффекты внутри зерен более выпукло.

Будем считать, что второе зерно, так же как и окружающая "рамка", деформируется упруго на всех этапах нагружения, для первого зерна зададим две системы скольжения. Пусть направление скольжения $m^{(1)}$ для первой (базовой) системы составляет угол $\pi/4$ с положительным направлением оси OX_1; в качестве второй (аккомода-

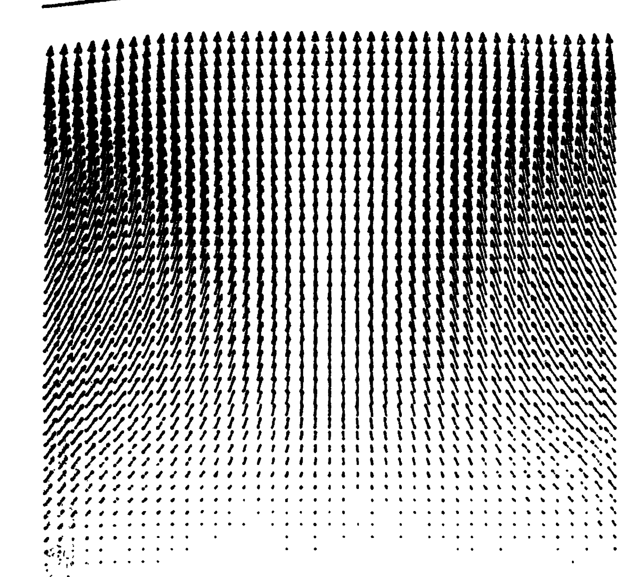


Рис. 14.6. Поле смещений в образце на первом шаге нагружения (упругая деформация).

Средняя деформация растяжения образца $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}0005$, второй тип граничных условий.

ционной) возьмем сопряженную систему с направлением скольжения $3\pi/4$. Для нее зададим значение предельного касательного напряжения на порядок выше, чем для первичной системы: $\tau_0^{(2)} = 10\tau_0^{(1)}$. Величины $\tau_0^{(1)}$ и $\tau_0^{(2)}$ достаточно условны; здесь важно лишь, чтобы заданные системы скольжения активизировались на разных этапах нагружения, т.е. неодновременно. Это позволит раздельно наблюдать в первом зерне эффекты пластического течения, вызванные единичным и множественным скольжением.

Последовательные этапы нагружения будем характеризовать средней относительной деформацией растяжения

$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0,$$

где l_0, l — соответственно начальный и текущий размер рассматриваемого фрагмента мезообъема вдоль оси растяжения OY (OX_2).

Двумерные распределения некоторых параметров, характеризующих напряженно-деформированное состояние образца, на начальной упругой стадии деформирования приведены на рис. 14.6—14.11. Из имеющихся структурных особенностей материала на этой стадии отчетливо проявляется только более жесткая "рамка", так как зерна по упругим свойствам не отличаются друг от друга. По мере нагружения касательные напряжения, действующие в направлении, заданном вектором $m^{(1)}$, возрастают. Когда их абсолютная величина сравняется или превысит предельное касательное напряжение $\tau_0^{(1)}$, активизируется первичная система скольжения и начинается пластическое течение в первом зерне. Данный этап деформирования соответствует стадии легкого

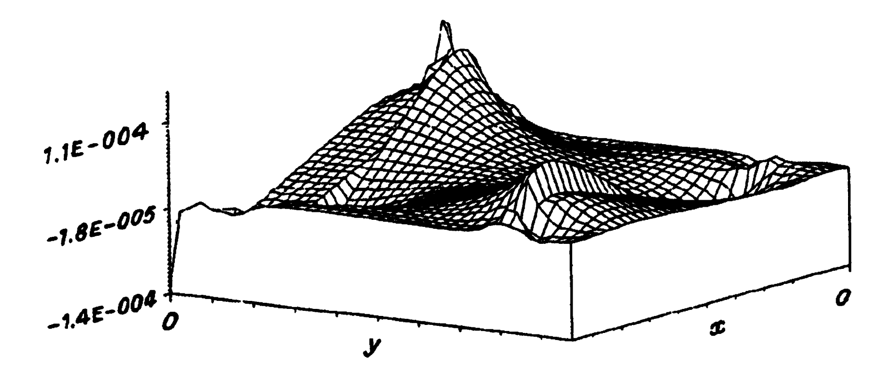


Рис. 14.7. Упругая деформация ε_{12}.

Средняя деформация растяжения образца $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}0005$.

скольжения. Как известно [16], на поверхности образца в это время фиксируются тонкие линии скольжения, параллельные одна другой, — следы выхода дислокаций, движущихся в плоскости скольжения. Что же показывают численные расчеты?

Компьютерное моделирование стадии легкого скольжения свидетельствует о весьма специфических полях напряжений и деформаций. Для каждого параметра на данной стадии формируется характерный "волновой рельеф", гребни "волн" которого ориентированы строго вдоль направления скольжения (направление скольжения в рассматриваемом примере совпадает с направлением действия максимальных касательных напряжений). На рис. 14.12 показано распределение компоненты ω_{12} — антисимметричной части тензора дисторсии, характеризующей материальный поворот. Для большей наглядности поле

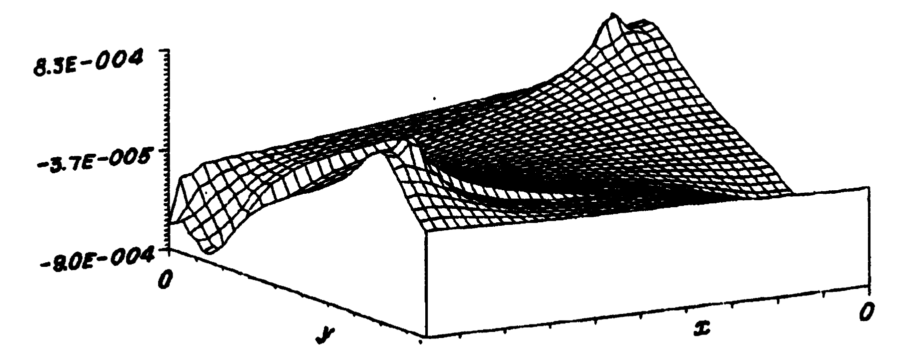


Рис. 14.8. Распределение Ω_{12} — материальный поворот точек в упругой области.

Средняя деформация растяжения образца $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}0005$.

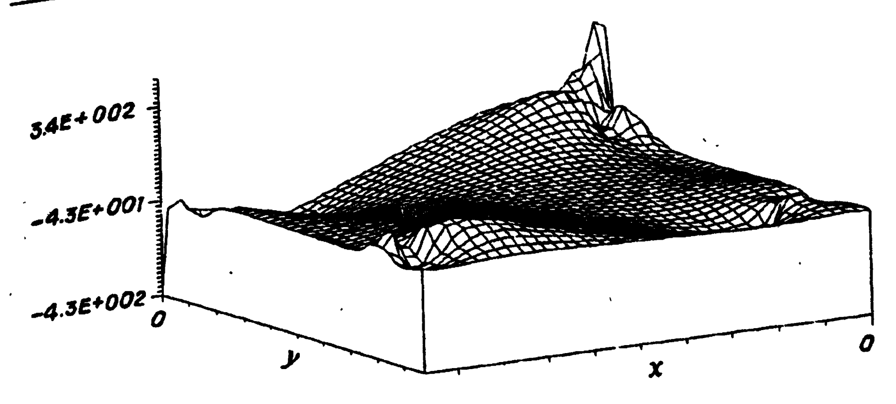


Рис. 14.9. Упругие напряжения σ_{12}.

ω_{12} представлено в виде пространственного распределения и соответствующей карты изолиний. (На пространственное распределение ω_{12} мы смотрим со стороны точки C, поэтому первое зерно оказывается на заднем плане. Аналогичный угол зрения выбран и для всех последующих рисунков, чтобы особенности рельефа в первом зерне не заслоняли собой второго зерна. Карты изолиний приводятся в соответствии с рис. 14.5.) Рис. 14.12 дает четкое представление об ориентации областей "выброса" поворота вдоль направления скольжения. Характерный "волновой рельеф" имеет место только для первого зерна с активизированной системой скольжения, тогда как для элементов структуры, находящихся на упругой (а точнее, линейной) стадии деформирования, распределение носит достаточно плавный характер.

Аналогичным образом ведут себя поля напряжений, деформаций и перемещений; они показаны на рис. 14.13—14.15 для более позднего этапа нагружения. К этому моменту в отдельных точках первого зерна начинает активизироваться сопряженная система скольжения, однако

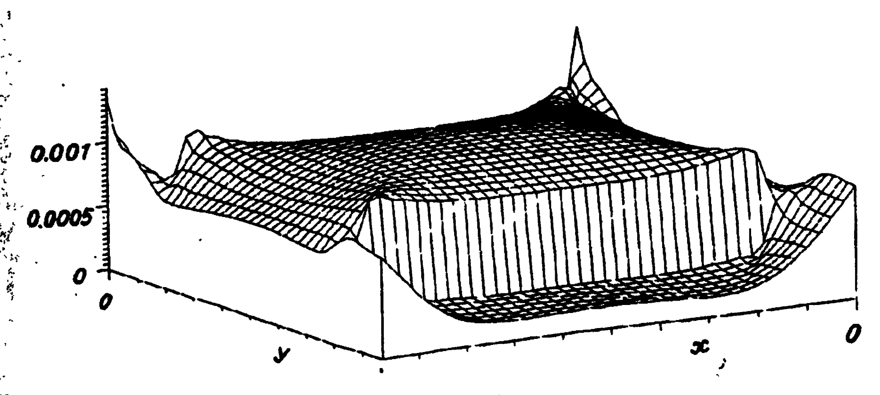


Рис. 14.10. Упругая деформация ε_{22}.

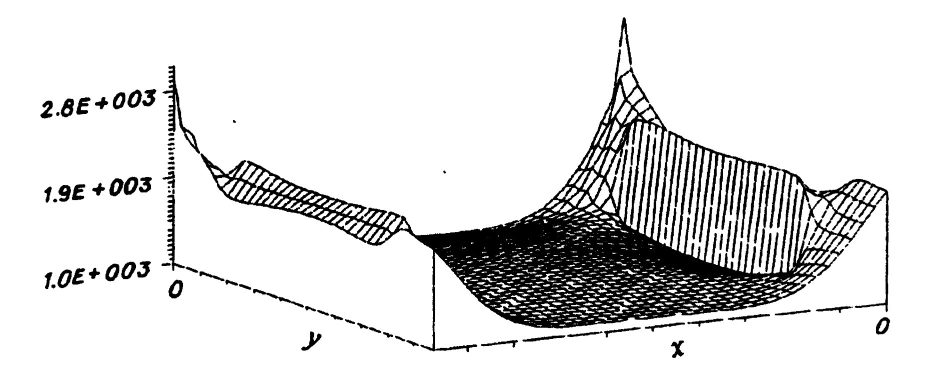


Рис. 14.11. Упругие напряжения σ_{22}.

ее влияние еще практически не сказывается на приведенных параметрах напряженно-деформированного состояния. Видно, что на стадии легкого скольжения напряженно-деформированное состояние существенно неоднородно, наблюдаются значительные градиенты параметров на границах зерен. Причем, очевидно, градиенты по внешнему периметру второго зерна FBCE обусловлены физической неоднородностью — различием упругих модулей зерна и "рамки", а градиенты на границе раздела зерен EF и неоднородность распределения параметров внутри первого зерна, находящегося в условиях стесненной деформации, являются следствием пластических сдвигов, происшедших в первичной системе скольжения.

Локализацию пластических деформаций в узких зонах, соответствующих гребням волновых профилей, можно трактовать как проявление линий скольжения, пересекающих тело зерна. Приведенные результаты качественно иллюстрируют следы скольжения, наблюдаемые на полированной поверхности нагруженного образца. Волновой рельеф (см. рис. 14.14) можно рассматривать как своеобразную реплику, дающую негативное изображение поверхностного рельефа деформированного образца.

Отметим также устойчивость "волновых профилей", сформировавшихся под воздействием первичной системы скольжения: при дальнейшем увеличении деформации картина волновых рельефов качественно не меняется вплоть до момента активизации сопряженной системы скольжения. Затем наступает стадия множественного скольжения, в результате чего структура волновых рельефов претерпевает существенные изменения. Результаты компьютерного моделирования этих процессов проиллюстрированы на рис. 14.16—14.17.

На начальном этапе взаимодействия двух систем скольжения наблюдается фрагментация линий скольжения, что проявляется в разрушении волновых рельефов, сформированных первичной системой. Сначала гребни "волн", ориентированные вдоль направления первичного скольжения, перерезаются системой впадин, ориентация которых сов-

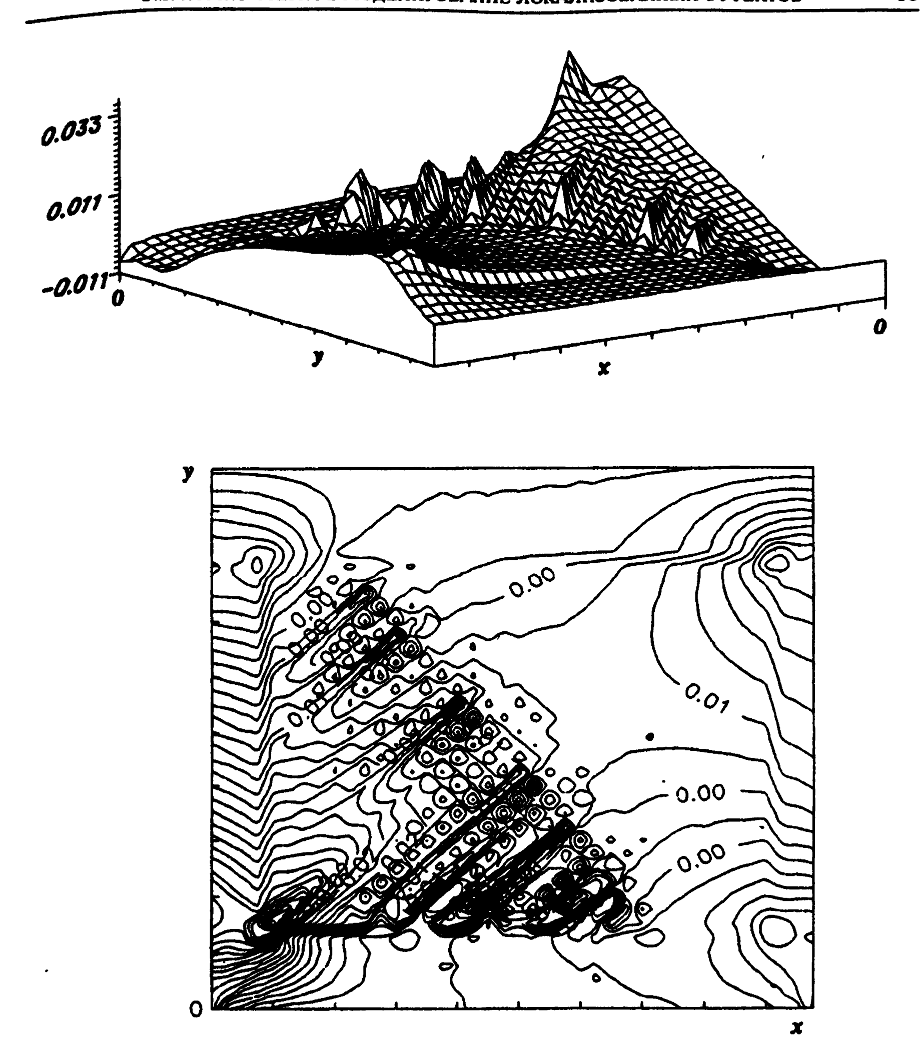
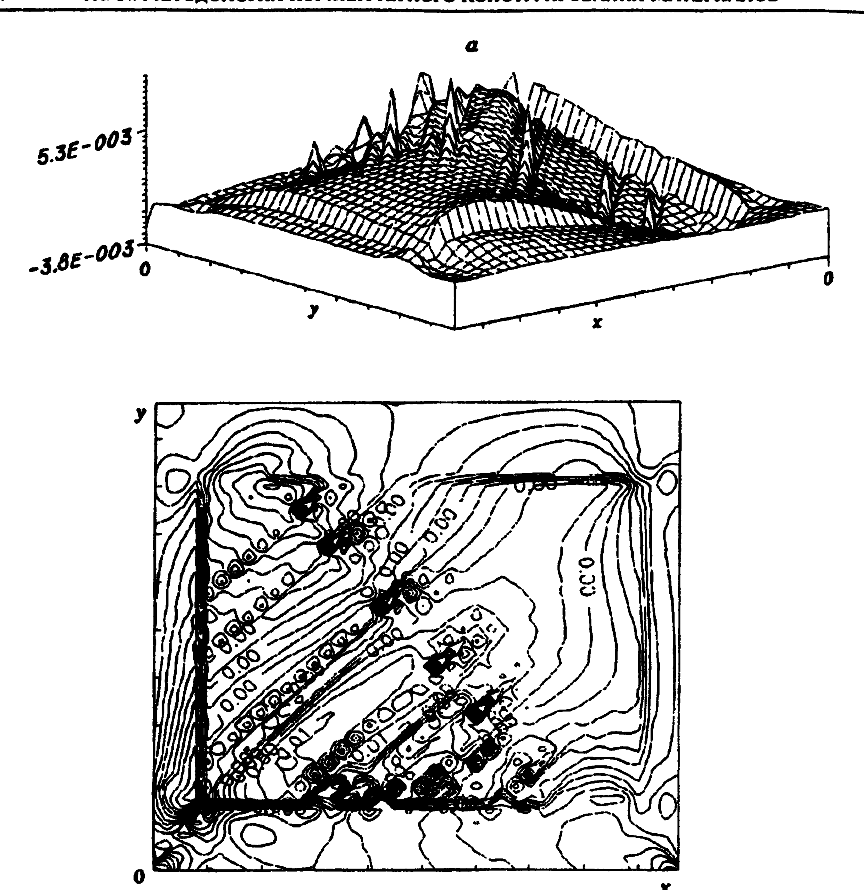


Рис. 14.12. Распределение Ω_{12} при одноосном растяжении образца с двумя зернами (первый тип граничных условий), ориентация "хребтов" совпадает с ориентацией плоскости максимальных касательных напряжений и плоскости базового скольжения.

Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}008$.

падает с направлением скольжения в сопряженной системе. В результате "непрерывные гребни" распадаются на систему отдельных пиков, вытянутых по-прежнему вдоль первичной системы скольжения. Эта особенность уже заметна на рис. 14.13, *а*.

С ростом общей деформации мезообъема сопряженная система становится доминирующей и практически полностью уничтожает следы



скольжения, оставленные первичной системой (см. рис. 14.16). В конце концов формируется новая система волновых рельефов, гребни волн которых полностью переориентированы в направлении вторичной системы скольжения (рис. 14.16—14.17).

Описанная эволюция напряженно-деформированного состояния, с одной стороны, объясняется тем, что допустимые касательные напряжения в сопряженной системе значительно превосходят величину $\tau_0^{(1)}$, с другой — особенностями структуры рассматриваемого элемента мезообъема. Действительно, направление первичной системы скольжения практически ортогонально границе EF между зернами. Ввиду этого пластические сдвиги, наблюдаемые в первом зерне, блокируются вторым зерном, деформирующимся упруго. После активизации сопряженной системы скольжения становятся разрешенными пластические сдвиги в направлении вектора $m^{(2)}$. Это направление "почти параллельно" границе раздела зерен FE, что облегчает зернограничное проскальзывание. Появляющиеся дополнительные степени свободы обеспечивают

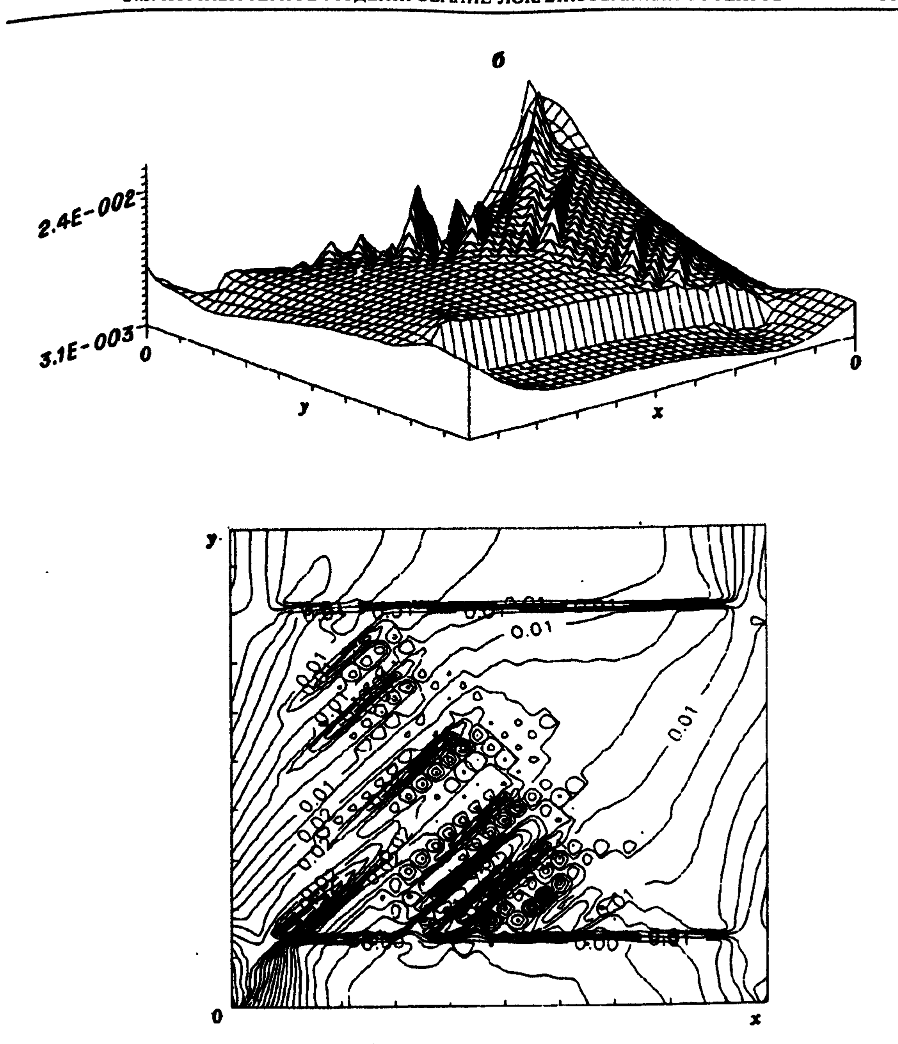
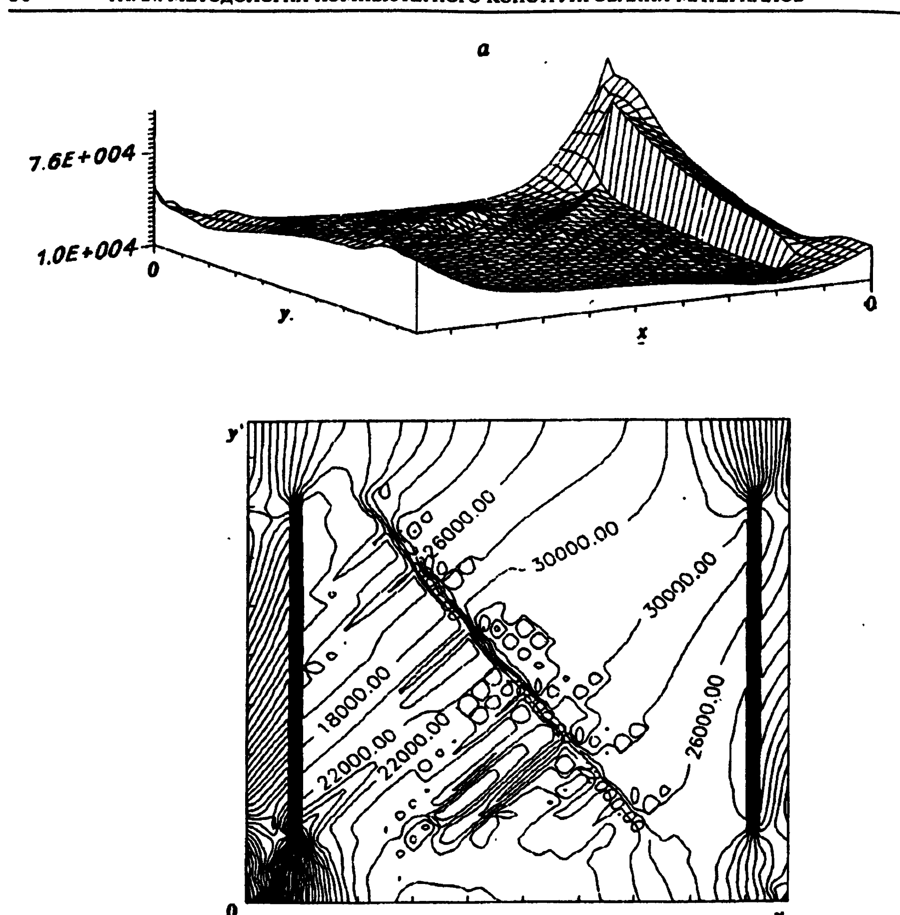


Рис. 14.13. Распределение ε_{12} (*а*) и ε_{22} (*б*) при одноосном растяжении образца с двумя зернами (первый тип граничных условий).

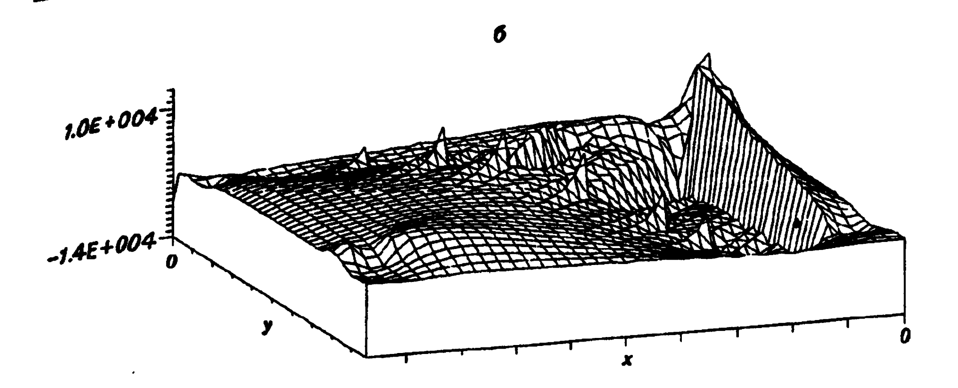
Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}012$.

возможность движения зерен как целого (индивидуальных структурных элементов) относительно друг друга. Кроме того, протекающая в первом зерне аккомодационная деформация приводит к существенному перераспределению напряжений и обеспечивает согласованную реакцию отдельных зерен и их окружения ("рамки") на внешнюю нагрузку, что отчетливо видно из сравнения полей продольной и сдвиговой деформаций на различных этапах нагружения. На начальной, упругой



стадии деформирования (рис. 14.10), и впоследствии, на стадии легкого скольжения (рис. 14.13, *б*), на границах AFB и DEC наблюдаются резкие градиенты продольной деформации ε_{22}. Работа аккомодационной системы скольжения сначала уменьшает их (рис. 14.16, *б*), а затем снимает полностью (рис. 14.17, *б*). Это свидетельствует о согласованной деформации зерен и их окружения.

В то же время, как видно из рис. 14.17, развивающиеся процессы пластического скольжения в сопряженной системе приводят к формированию локализованной зоны неоднородной деформации, вытянутой вдоль межзеренной границы. Неоднородность поля ε_{12} говорит об интенсивном зернограничном скольжении. На основании рис. 14.17, *б* можно прогнозировать разрушение по межзеренной границе вследствие больших локальных деформаций растяжения, которые почти на порядок превышают среднюю деформацию мезообъема.



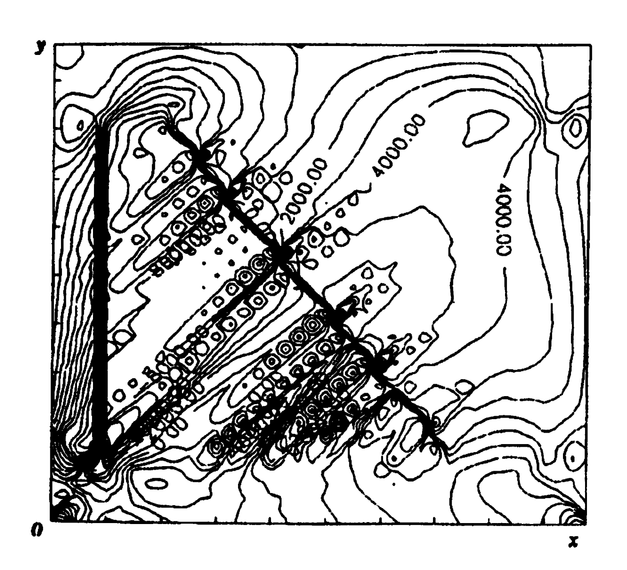


Рис. 14.14. Распределение σ_{22} (*а*) и σ_{12} (*б*) при одноосном растяжении образца с двумя зернами (первый тип граничных условий).

Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}012$.

Рис. 14.18—14.19 иллюстрируют эволюцию поля плотности объемного момента

$$M_3 = \sigma_{21} - \sigma_{12}.$$

Поясним прежде всего его происхождение. Уже отмечалось, что тензор напряжений в рассматриваемой здесь модели может быть несимметричным. При выводе определяющих соотношений мы не делали каких-

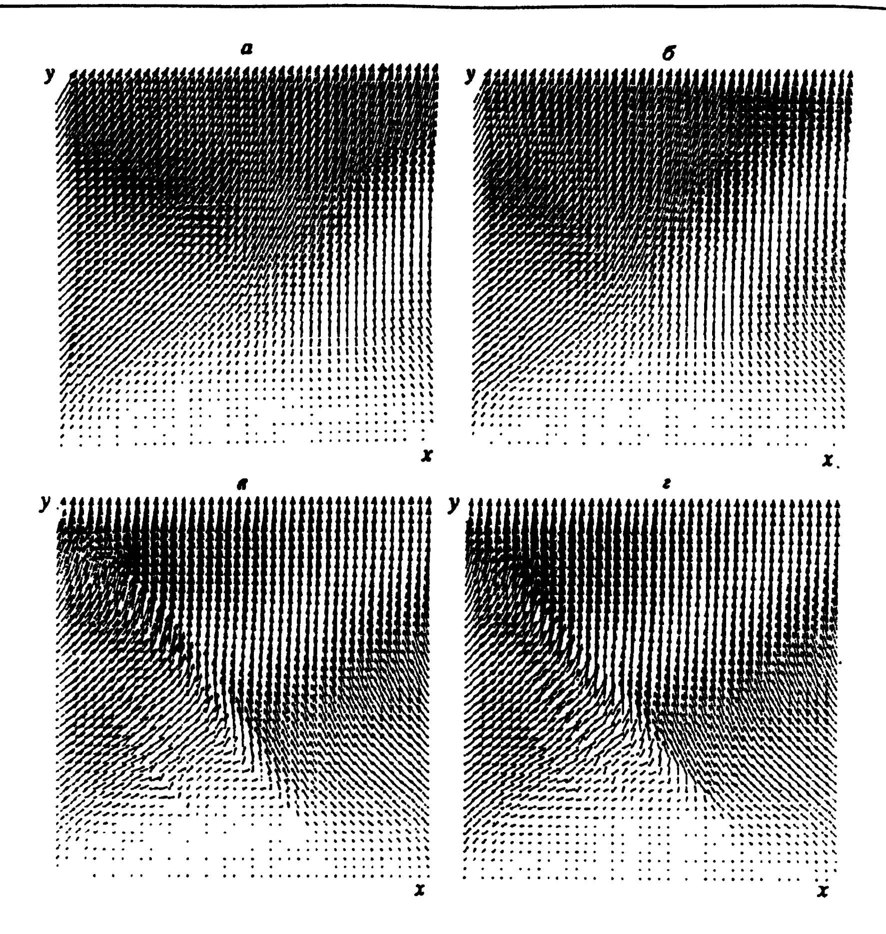
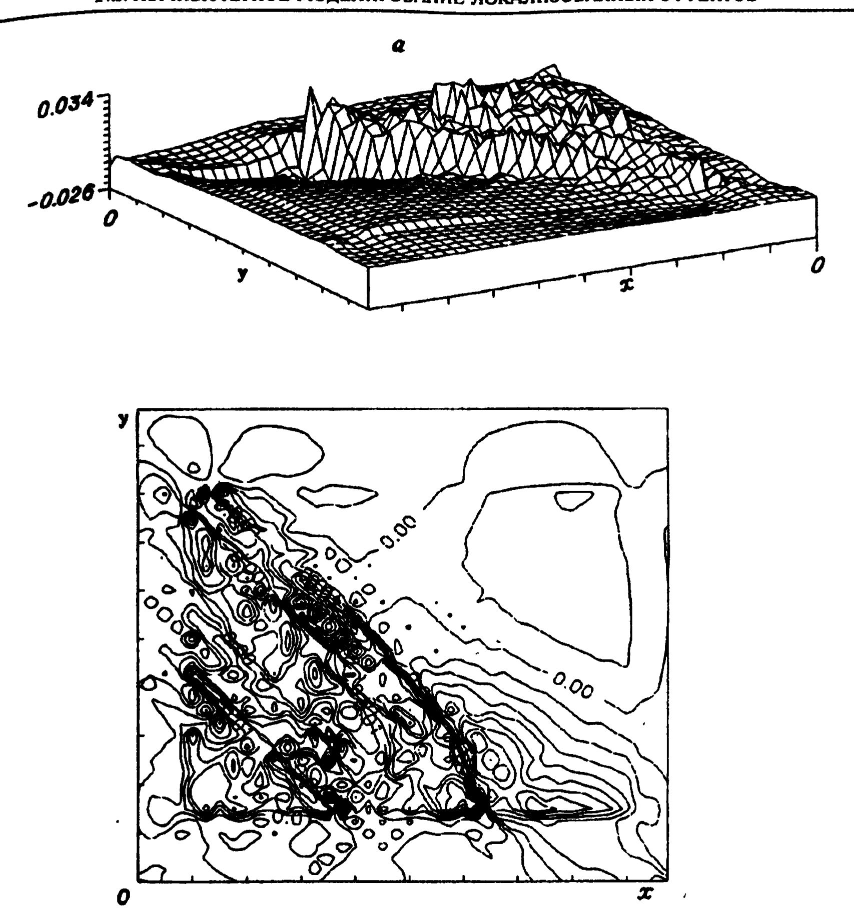


Рис. 14.15. Поле приращений смещений при одноосном растяжении образца с двумя зернами (первый тип граничных условий).

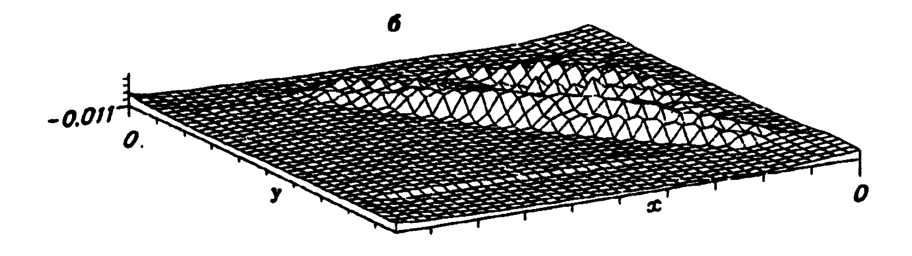
Макроскопическая деформация образца: $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}012$ (*а*); 0,02 (*б*); 0,03 (*в*); 0,04 (*г*).

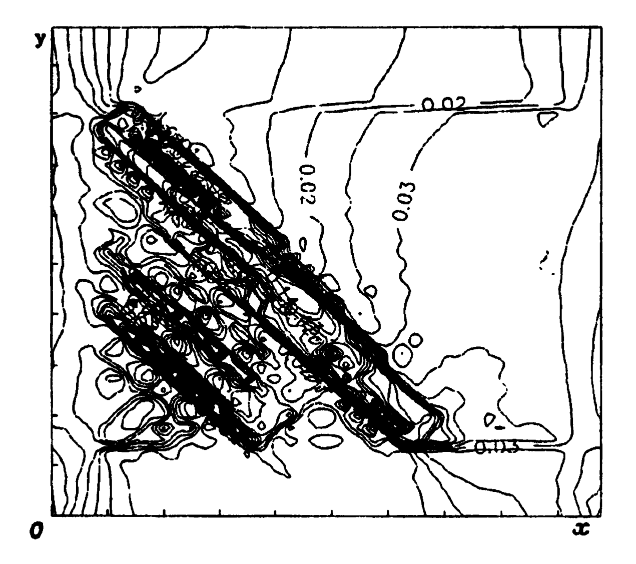
либо предположений относительно симметрии тензора C^*_{ijmn}, входящего в (14.4), по индексам i и j. В случае кусочно-линейного пластического потенциала, отдельные поверхности которого заданы в соответствии с (14.13), тензор C^*_{ijmn} будет несимметричным по этим индексам, поскольку $g^{(k)}_{ij} \neq g^{(k)}_{ji}$, и, значит, в (14.4) будет выполнено неравенство $\partial f/\partial\sigma_{ij} \neq \partial f/\partial\sigma_{ji}$, что и означает $C^*_{ijmn} \neq C^*_{jimn}$. Отсюда следует, что после активизации процесса скольжения тензор напряжений, бывший симметричным на стадии упругого деформирования, лишается данного свойства.



Начало *рис. 14.16.*

Несимметрия тензора напряжений влечет за собой глубокие последствия. В таком случае, кроме тензора силовых напряжений σ_{ij}, необходимо вводить тензор моментных напряжений, тензор изгиба — кручения, дополнительные определяющие уравнения для этих тензоров и т.д. Указанным вопросам посвящена гл. 3. Рассматривая здесь простейший вариант математической модели с несимметричным тензором σ_{ij} и не желая усложнять ее кинематическую сторону, введем дополнительные предположения. Во-первых, будем считать элементарный объем материала абсолютно жестким по отношению к деформации изгиба — кручения и все кинематические аспекты модели описывать симметричным тензором (полных) деформаций. Во-вторых, предположим, что отсутствуют распределенные поверхностные пары сил и реакция элементарного объема материала на внешнее силовое воз-





действие полностью определяется несимметричным тензором напряжений σ_{ij}.

С учетом этих предположений локальное уравнение баланса момента количества движения [4] запишется в виде

$$\varepsilon_{ijk}\sigma_{jk} + M_i = 0,$$

где M_i — компоненты вектора объемного момента. Предыдущая формула следует из данного соотношения для случая плоской деформации. Таким образом, антисимметричная часть тензора напряжений уравновешивает объемные моменты. Происхождение последних связано с микроструктурными изменениями в кристаллических зернах вследствие скольжения по определенным кристаллографическим плоскостям.

Объемный момент сначала возникает в области, прилегающей к межзеренной границе (рис. 14.18, *а*). Интересно, что в указанной области наблюдается существенное падение значений компоненты тен-

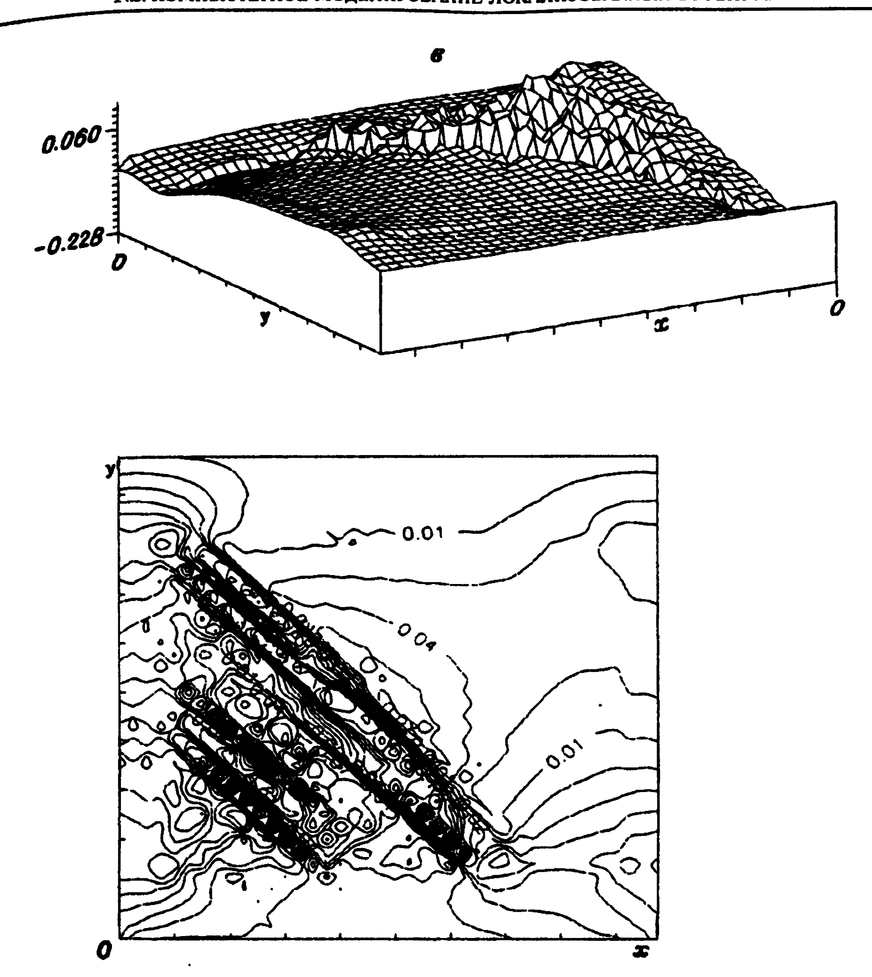
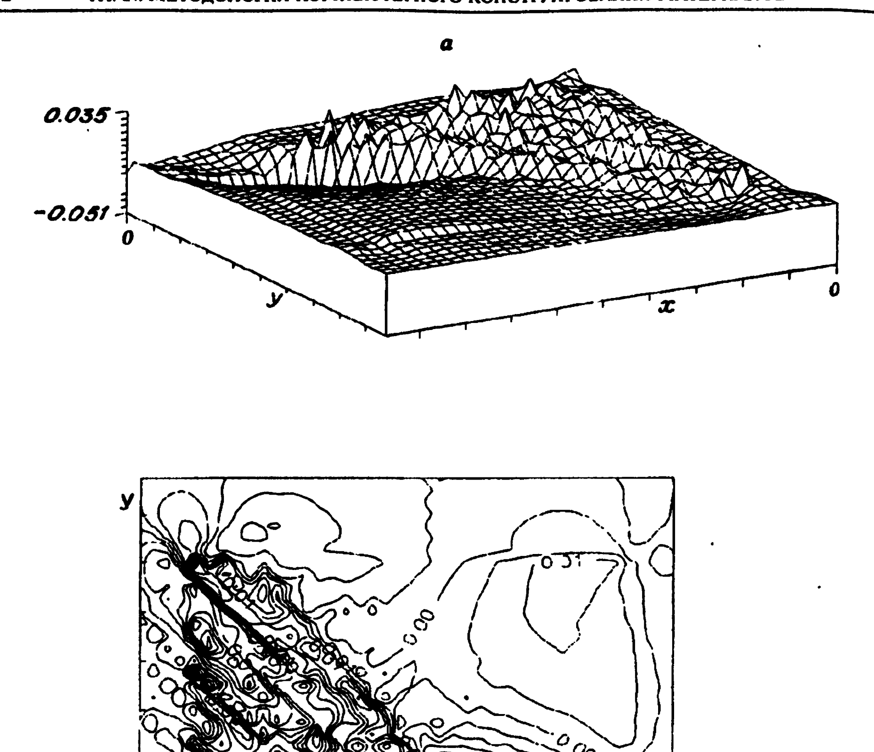


Рис. 14.16. Распределение ε_{12} (*а*), ε_{22} (*б*) и Ω_{12} (*в*) при одноосном растяжении образца с двумя зернами (первый тип граничных условий).

Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}03$.

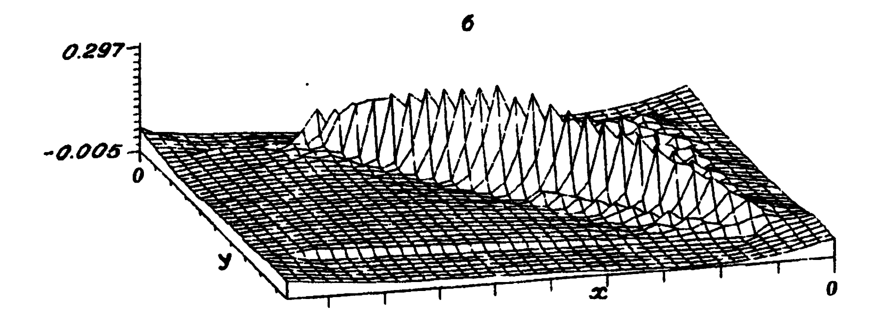
зора напряжений σ_{22} (рис. 14.18, *в*). Это довольно неожиданный результат, когда при нарастании общей деформации растяжения и возрастающем напряжении $\sigma_{22} > 0$ появляется локальная область с пониженным уровнем растягивающих напряжений.

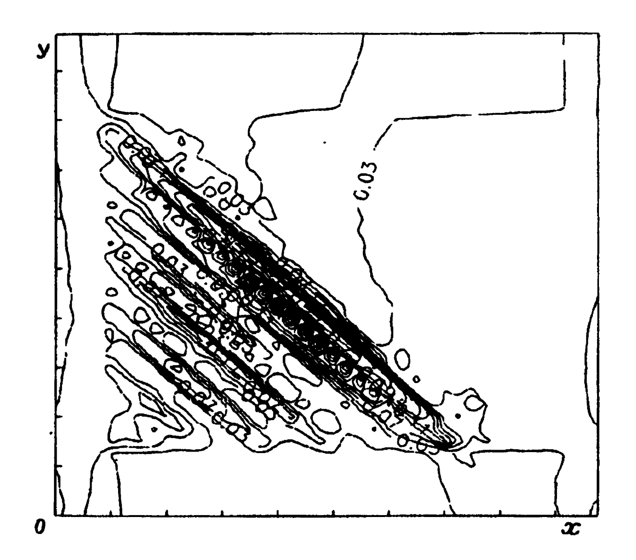
По мере развития пластического течения в первом зерне формируется характерный рельеф (рис. 14.19, *а*), вполне аналогичный уже рассмотренным для других параметров. Активизация сопряженной системы скольжения в значительной степени сглаживает его и приводит к образованию своеобразного "плато" с резким градиентом на границе



зерен (рис.14.19, *б*). Далее процесс скольжения по обеим системам приводит к довольно сложной и достаточно хаотичной картине в распределении плотности объемного момента, состоящей из отдельных пиков и гребней (рис. 14.19, *в*, *г*).

Любопытную дополнительную информацию о протекающих процессах упруго-пластического деформирования дает анализ векторного поля приращений перемещений Δu (оно показано на рис. 14.6, 14.15). Заметим, что если в качестве параметра нагружения использовать реальное физическое время, то представленные на рисунках результаты можно трактовать как поле скоростей, соответствующее бесконечно медленному нагружению. Упругая реакция материала на начальном этапе нагружения приводит к формированию абсолютно симметричной картины деформирования (рис. 14.6), которая затем по мере нагружения претерпевает существенные изменения.





Начало *рис. 14.17.*

Работа первичной системы скольжения (рис. 14.7) приводит к тому, что одна часть элемента мезообъема стремится сдвинуться относительно другой. Для удобства обсуждения результатов мысленно соединим прямой линией точки A и C на рис. 14.5 и обозначим точку пересечения линии с границей EF через O. Из рис. 14.15, *а* видно, что часть мезообъема, лежащая выше прямой AC, движется вверх и вправо, в то время как другая часть, находящаяся ниже этой прямой, остается практически неподвижной. Аналогичная ситуация уже была проиллюстрирована на примере структуры типа "сэндвич" (см. рис. 14.2).

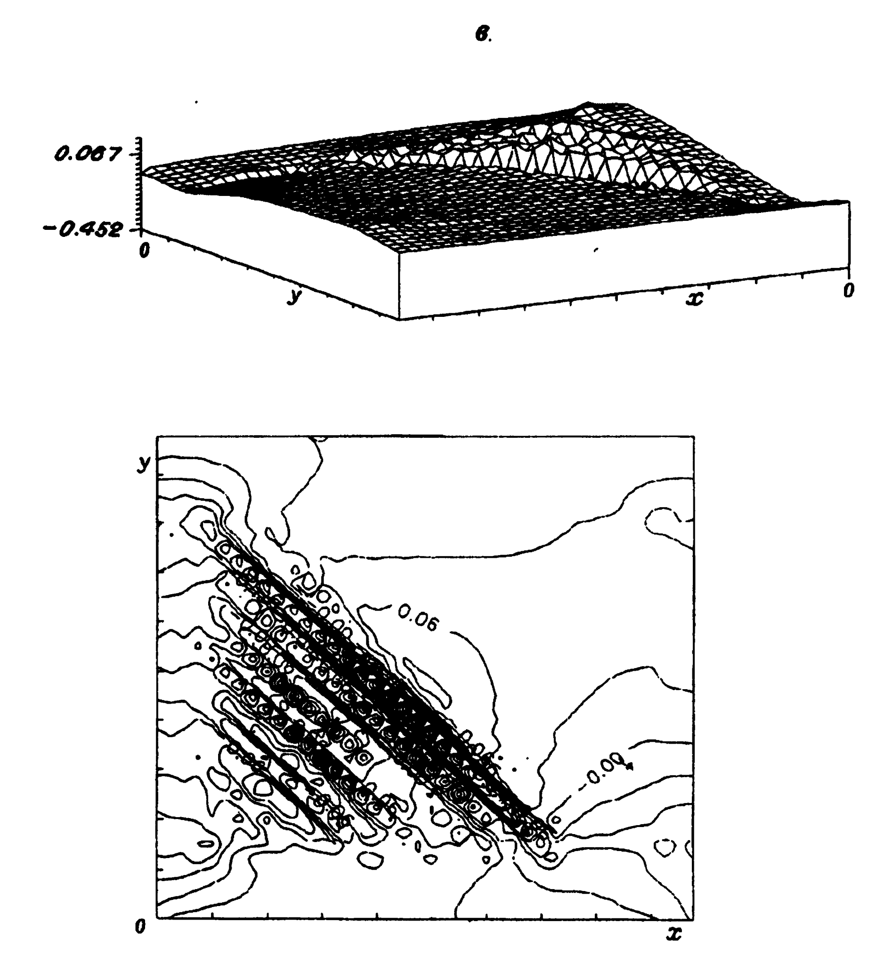


Рис. 14.17. Распределение ε_{12} (*а*), ε_{22} (*б*) и Ω_{12} (*в*) при одноосном растяжении образца с двумя зернами (первый тип граничных условий).

Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}04$.

Такая картина деформирования обусловлена действием единственной системы скольжения, движущей же силой процесса является возникающее поле объемного момента. В итоге одна часть образца сдвигается относительно другой, и суммарный момент количества движения остается равным нулю.

Если дальнейшее нагружение не приведет к активизации аккомодационных процессов, то, очевидно, произойдет разрушение образца вследствие больших пластических сдвигов в окрестности линии АС. Если же активизируется аккомодационная система скольжения, то

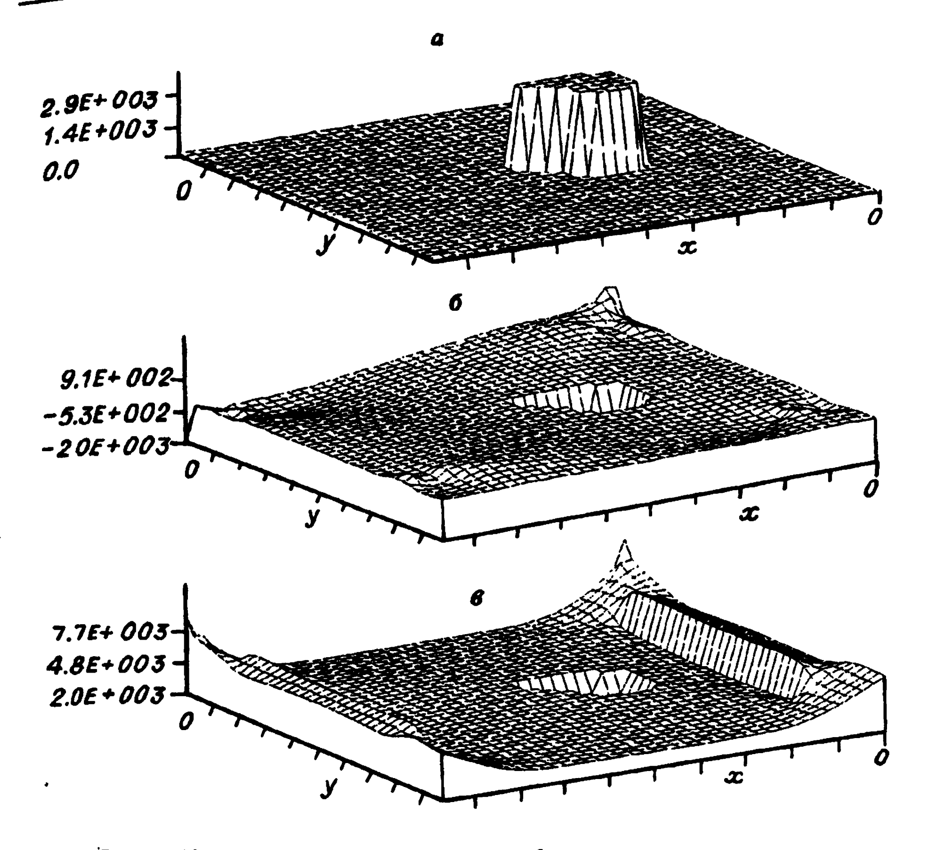


Рис. 14.18. Начальная стадия активизации базовой системы скольжения. Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}0016$. *а* — плотность объемного момента M_3; *б* — сдвиговая компонента тензора напряжений σ_{12}; *в* — нормальная компонента тензора напряжений σ_{22}.

ситуация качественно изменяется. Результаты, приведенные на рис. 14.15, *б—г*, показывают, что картина течения в значительной степени симметризуется. (В связи с этим отметим, что если положить $\tau_0^{(2)} = \tau_0^{(1)}$ и разрешить пластически деформироваться второму зерну, то поле перемещений будет полностью симметричным.) В результате деформируются четыре треугольные области, для каждой из которых характерно определенное (преимущественное) направление перемещения. Если отвлечься от некоторых второстепенных деталей, то можно сказать, что область AFO первого зерна вместе с прилегающей областью "рамки" остается неподвижной, симметрично расположенная область второго зерна CEO и прилегающая "рамка" движутся вертикально вверх, оставшиеся "боковые" области зерен перемещаются вверх и к центру. Схематически ситуация выглядит так, что "боковые" треу-

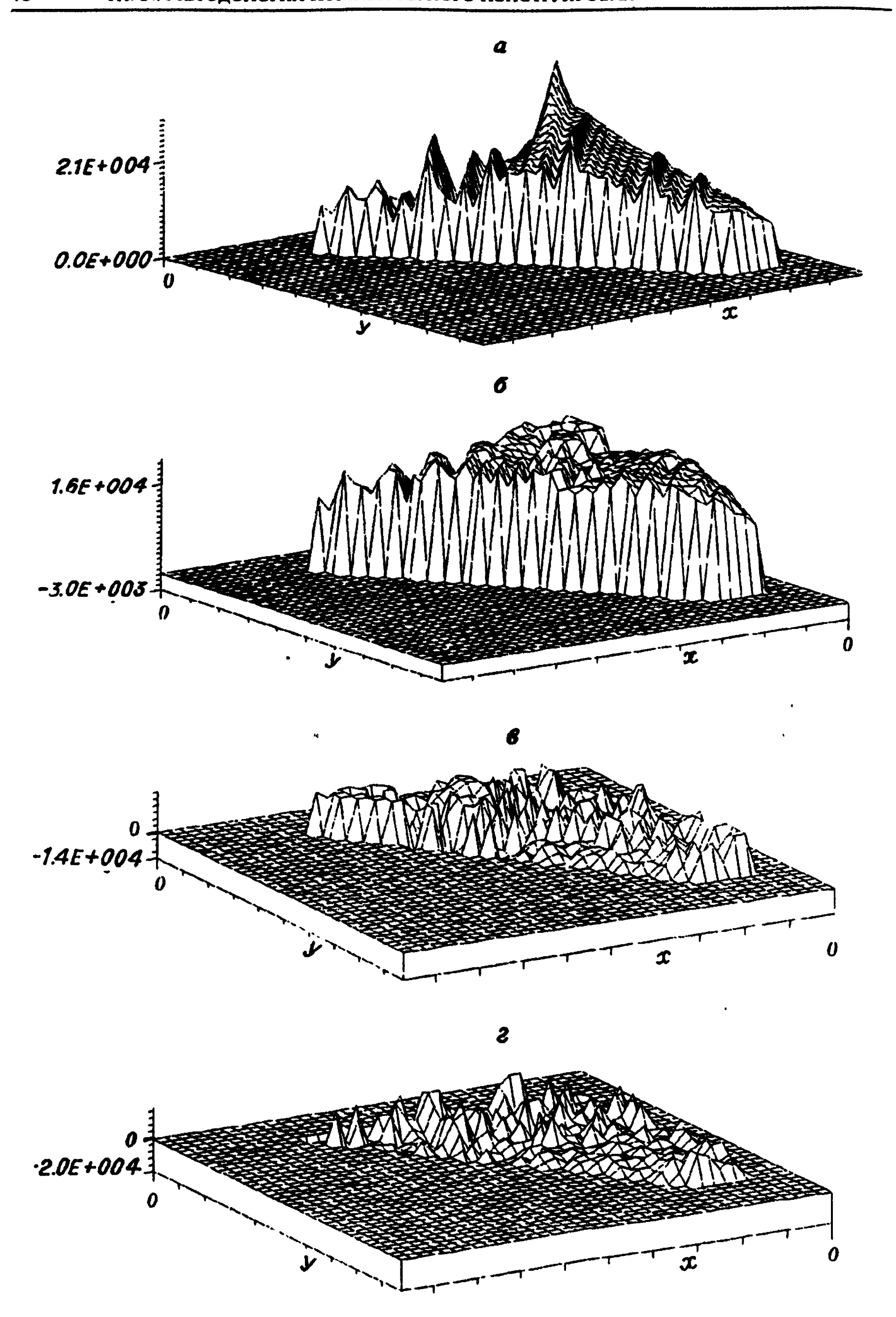


Рис. 14.19. Плотность объемного момента M_3.

Макроскопическая деформация образца: $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}012$ (*а*); 0,02 (*б*); 0,03 (*в*); 0,04 (*г*).

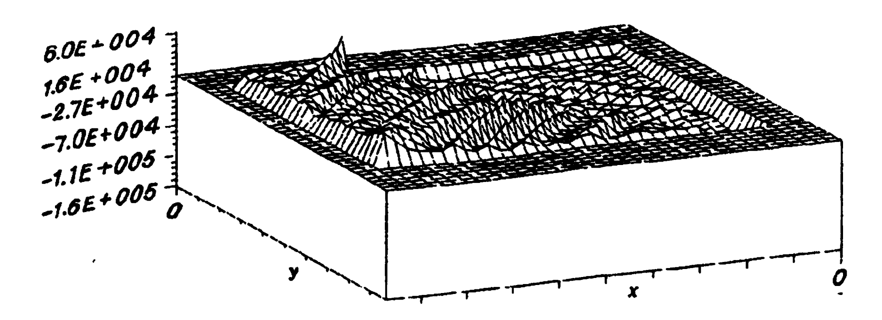


Рис. 14.20. Плотность объемного момента M_3 при активизации базовых систем скольжения в обоих зернах.

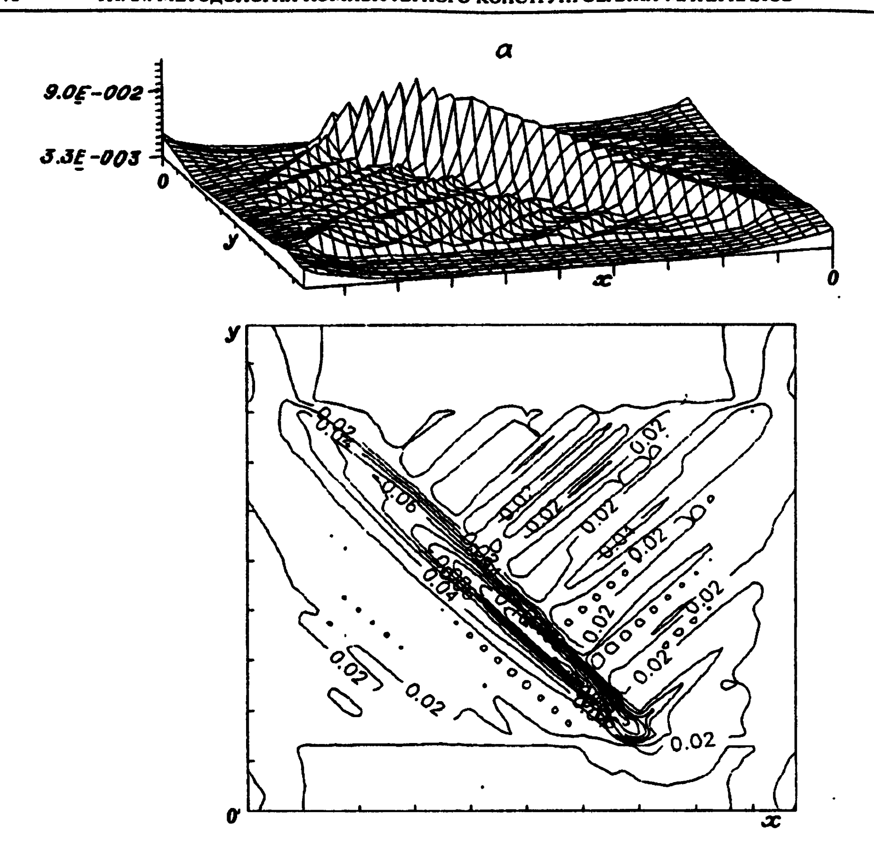
Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}02$.

гольные области, двигаясь навстречу друг другу и скользя вдоль линий АС и EF, выталкивают часть образца, оставляя нижнюю часть неподвижной.

Резкое изменение ориентации поля перемещений в окрестности линий АС и EF позволяет прогнозировать зарождение несплошностей и возможное в дальнейшем разрушение именно в этих областях. Ориентация зон возможного разрушения близка к ориентации плоскостей максимальных касательных напряжений.

Исследуя случай пластического деформирования одного зерна, мы считали, что пластические сдвиги во втором зерне полностью заблокированы, и оно может деформироваться только упруго. Этот случай, довольно искусственный с физической точки зрения, был рассмотрен с целью иллюстрации процессов концентрации напряжений и локализации пластической деформации в отдельном зерне. Предположим теперь, что в обоих зернах реализуется схема пластического деформирования с единственной (для каждого зерна своей) системой скольжения. Пусть система плоскостей скольжения в первом и втором зерне задана векторами $m^{(1)}$ и $m^{(2)}$, составляющими с осью OX_1 угол $3\pi/4$ — для первого и $\pi/4$ — для второго.

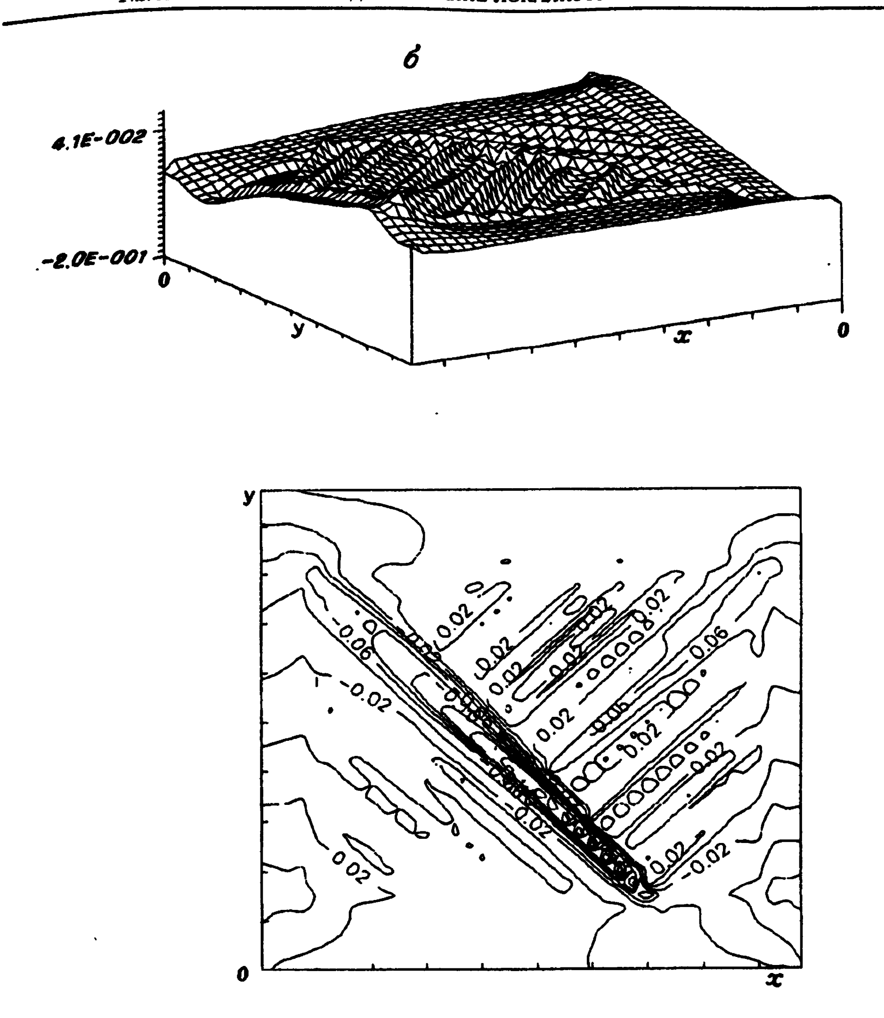
Результаты компьютерного моделирования приведены на рис. 14.20—14.21. В данном случае процесс нагружения приводит к формированию в пределах каждого зерна неоднородного напряженно-деформированного состояния и образованию локализованных полос пластического сдвига, ориентированных вдоль заданных направлений скольжения. В то же время интегральные (осредненные) характеристики деформации отдельных зерен существенно различаются. Работа первичных систем скольжения в пределах каждого зерна порождает поле материальных поворотов на более высоком уровне — уровне фрагментов мезоструктуры. В результате каждое зерно стремится повернуться относительно своего окружения как отдельная индивидуальная структурная единица. Рис. 14.20 и 14.21, *б* показывают, что ма-



териальные повороты зерен как целого имеют различные знаки. Поворот соседних зерен в противоположных направлениях приводит к резким градиентам параметров в окрестности межзеренной границы (рис. 14.21, *а*, *в*, *г*). Эта область при выполнении определенных условий [1] является в дальнейшем либо источником вторичных деформационных дефектов аккомодационной природы, либо местом зарождения несплошностей и трещин.

14.3.3. Фрагмент мезообъема с тремя зернами

В приведенных примерах расчета элементы структуры и образец в целом находились в условиях достаточно простого нагружения как в упругой области, так и после активизации какой-либо системы скольжения. В частности, ориентация базовых плоскостей скольжения совпадала с ориентацией плоскости максимальных касательных напряжений. Понятно, что в такой ситуации трудно оценить, какой же из этих факторов в большей степени определяет общую картину деформирования элементов структуры и образца в целом, локализацию дефор-



Начало *рис. 14.21.*

маций и развитие полос сдвига. Очевидно также, что для поликристаллических материалов, когда количество зерен достаточно велико, нет никаких оснований полагать, что будут выполняться условия относительно простого нагружения для отдельного зерна, даже если на макроуровне они выполняются.

Пример расчета, который приводится далее, показывает, как удивительно быстро начинают проявляться качественные изменения картины деформирования с ростом числа элементов, отличающихся только одним структурообразующим параметром — ориентацией базовой системы скольжения. По мере увеличения количества зерен условия нагружения каждого из них в отдельности усложняются, и именно в этой

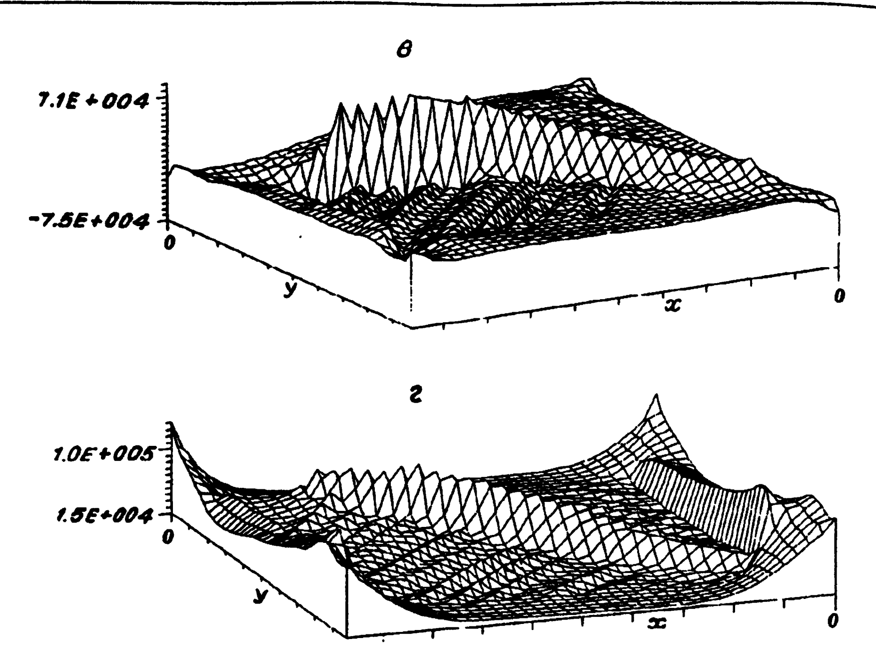


Рис. 14.21. Компоненты тензора деформации ε_{22} (*а*), тензора поворота Ω_{12} (*б*), тензоров напряжений σ_{12} (*в*) и σ_{22} (*г*).

Макроскопическая деформация образца $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}02$.

ситуации наиболее заметно взаимовлияние неоднородности, т.е. изменение напряженно-деформированного состояния при переходе от точки к точке, и свойств материала в данной точке образца. Вероятно, численный эксперимент становится единственной возможностью оценить напряженно-деформированное состояние элементов структуры на основе модельных представлений о свойствах материала в отдельной точке и выделить наиболее значимые факторы. Следующий пример позволяет, по крайней мере, оценить возможности предложенной модели для получения ответа на эти вопросы.

Исследуем образец из трех контактирующих зерен, аналогичный образцу в предыдущем примере, но отличающийся от него лишь тем, что второе зерно разбито границей GH на два зерна (рис. 14.22). Условия нагружения соответствуют граничным условиям второго типа, внешние размеры образца и параметры сетки такие же, как для рассмотренной ранее структуры с двумя зернами. Базовая плоскость скольжения определяется нормалью n, ориентированной для первого зерна под углом $8\pi/12$, для второго — под углом $5\pi/12$, а для третьего — под углом $11\pi/12$ к оси X_1. Работа аккомодационной системы не рассматривается.

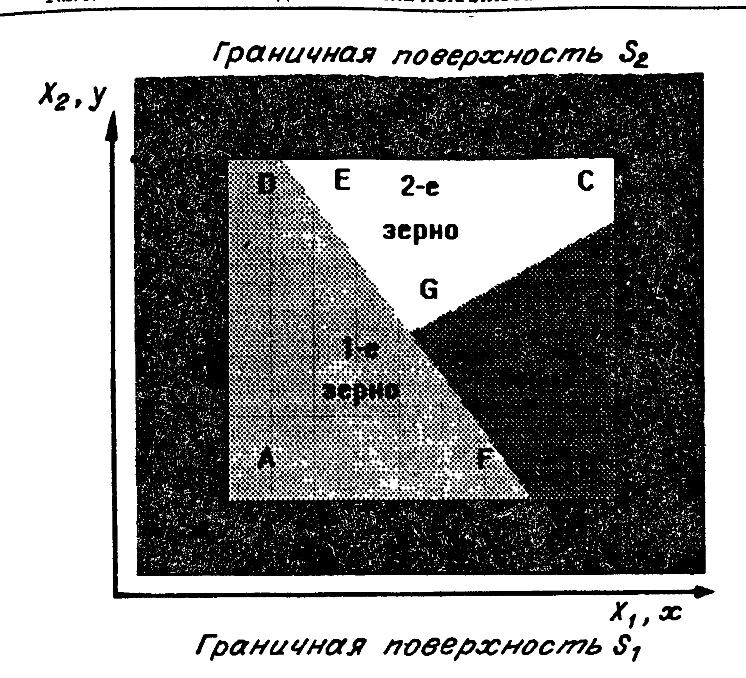
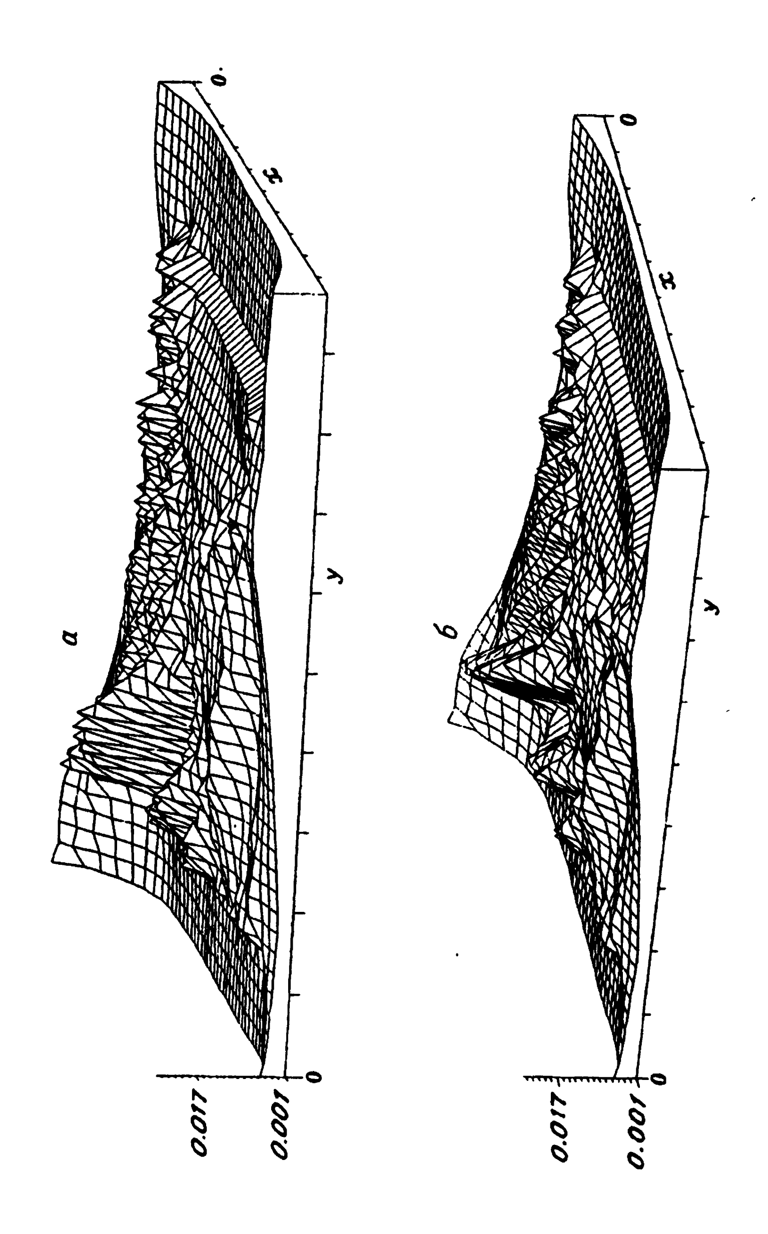


Рис. 14.22. Исходная структура, включающая три зерна в упругой "рамке".

На рис. 14.23 приведена поверхность распределения деформации ε_{22} для момента, когда активизировалась базовая система скольжения в большинстве расчетных ячеек первого и второго зерен и приблизительно в 60 % третьего зерна. Она показана под разными углами зрения с тем, чтобы можно было оценить ориентацию областей локализации деформаций в сравнении с заданной ориентацией базовых плоскостей скольжения в каждом из зерен. Напомним, что плоскость максимальных касательных напряжений, как и в предыдущих случаях, ориентирована под углом $+\pi/4$ или $-\pi/4$ к оси растяжения X_2.

На рис. 14.24 представлена деформация ε_{12} для момента, когда базовая система скольжения активизировалась практически во всех расчетных ячейках зерен, показанная также под разными углами зрения и в виде карты изолиний с тем, чтобы можно было оценить ориентацию областей локализации деформаций в сравнении с заданной ориентацией базовых плоскостей скольжения в каждом из зерен. Приведены карты изолиний для областей положительных (рис. 14.24, *д*) и отрицательных (рис. 14.24, *е*) значений компоненты тензора деформаций ε_{12}.

На рис. 14.25, *а*, *б* показано распределение компоненты Ω_{12} тензора материального поворота, а на рис. 14.25, *в*, *г* — карты изолиний для областей положительных и отрицательных значений компоненты тензора поворота Ω_{12}.


а
x
y
0
0.017
0.001
0
б
x
y
0
0.017
0.001
0



Начало *рис.* 14.23.

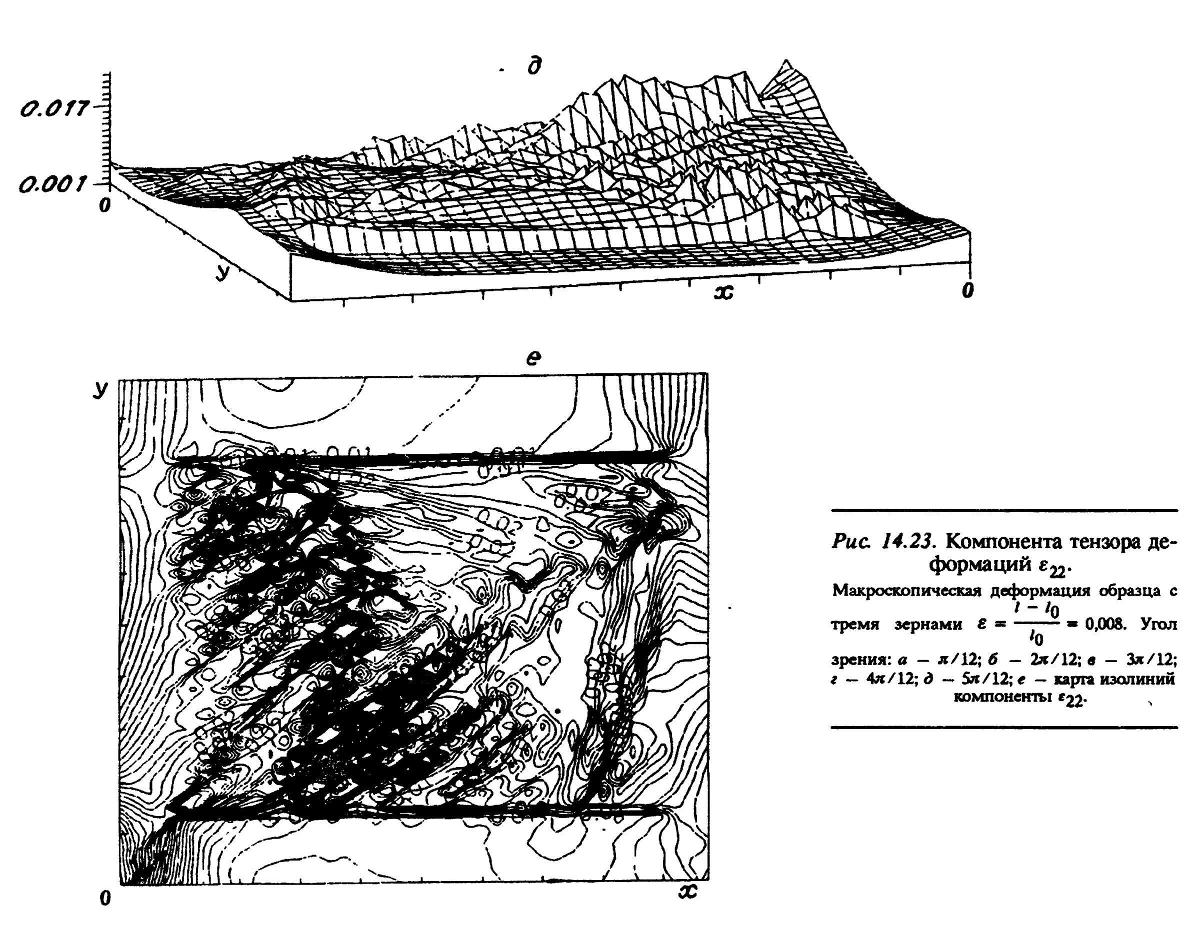
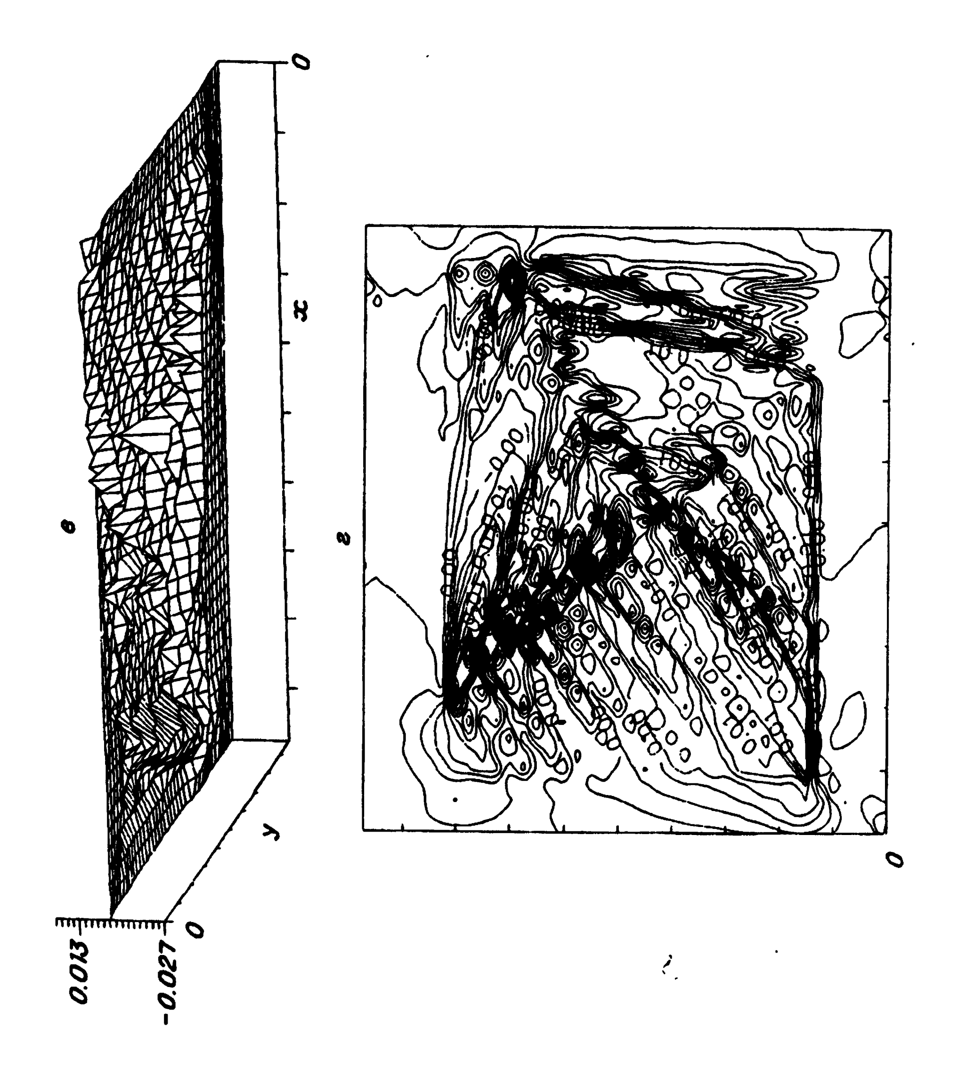


Рис. 14.23. Компонента тензора деформаций ε_{22}.

Макроскопическая деформация образца с тремя зернами $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}008$. Угол зрения: *а* — $\pi/12$; *б* — $2\pi/12$; *в* — $3\pi/12$; *г* — $4\pi/12$; *д* — $5\pi/12$; *е* — карта изолиний компоненты ε_{22}.



Начало *рис.* 14.24.


в
г
x
y
0
0
0
0.013
-0.027

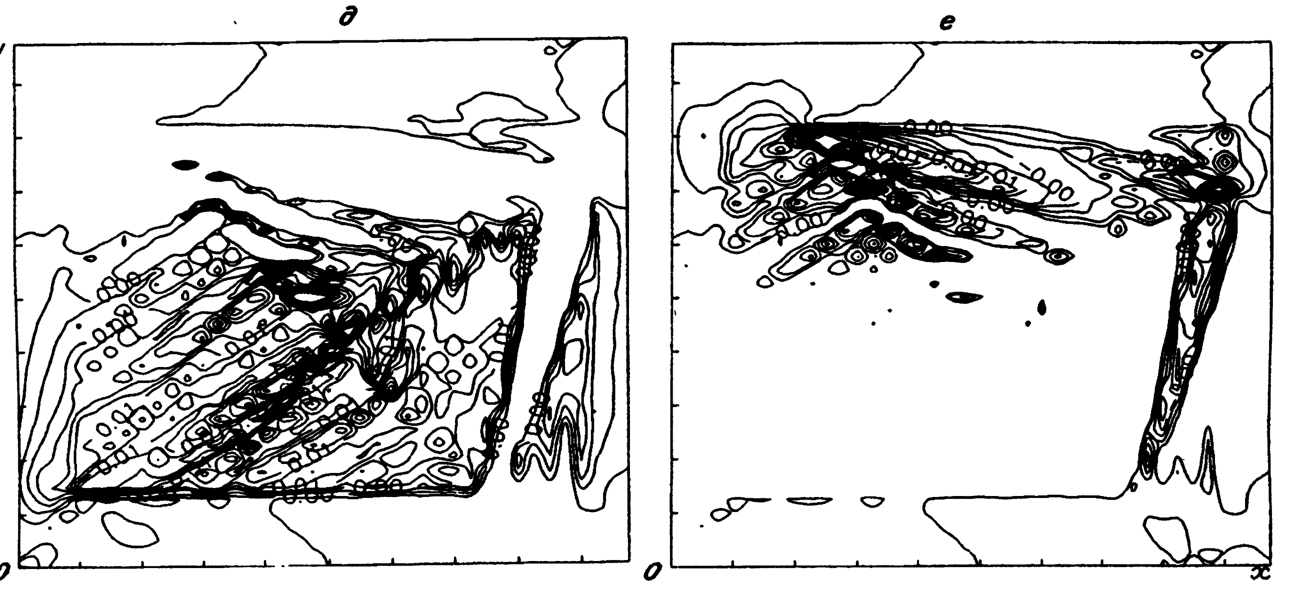
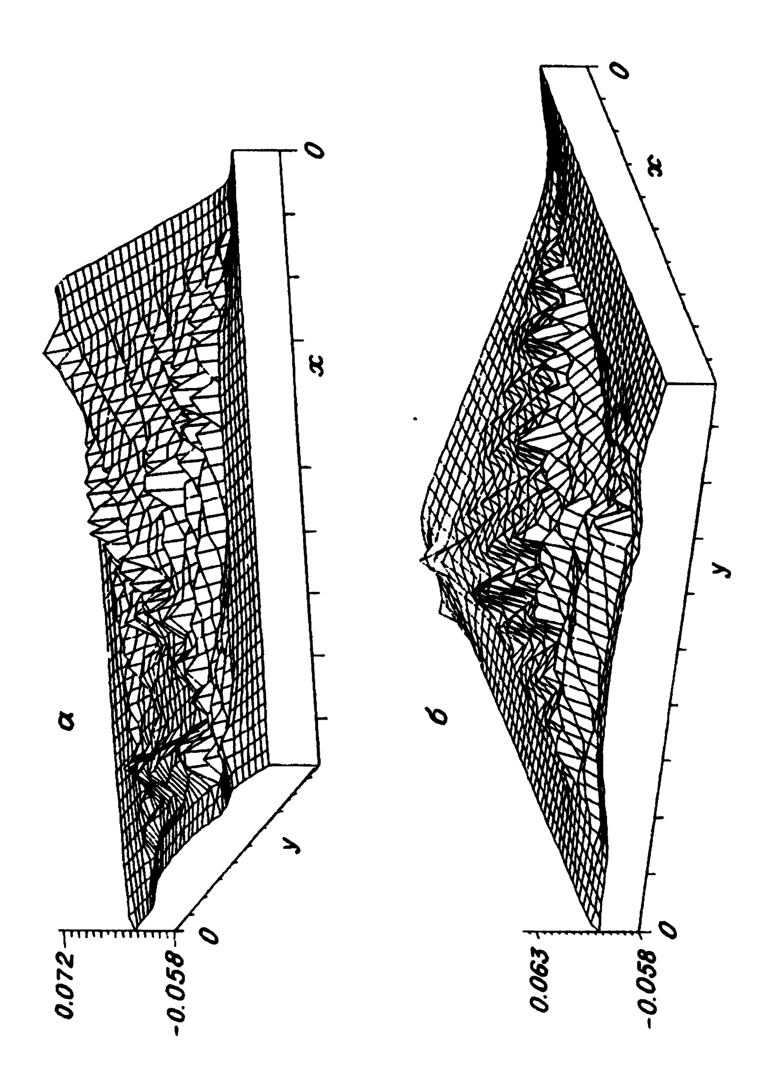


Рис. 14.24. Компонента тензора деформаций ε_{12}.

Макроскопическая деформация образца с тремя зернами $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}015$. Угол зрения: *а* — $\pi/12$; *б* — $4\pi/12$; *в* — $5\pi/12$; *г* — изолинии компоненты ε_{12}; *д* — изолинии положительных значений; *е* — отрицательных.


а
б
x
y
0
0.072
-0.058
0.063
-0.058

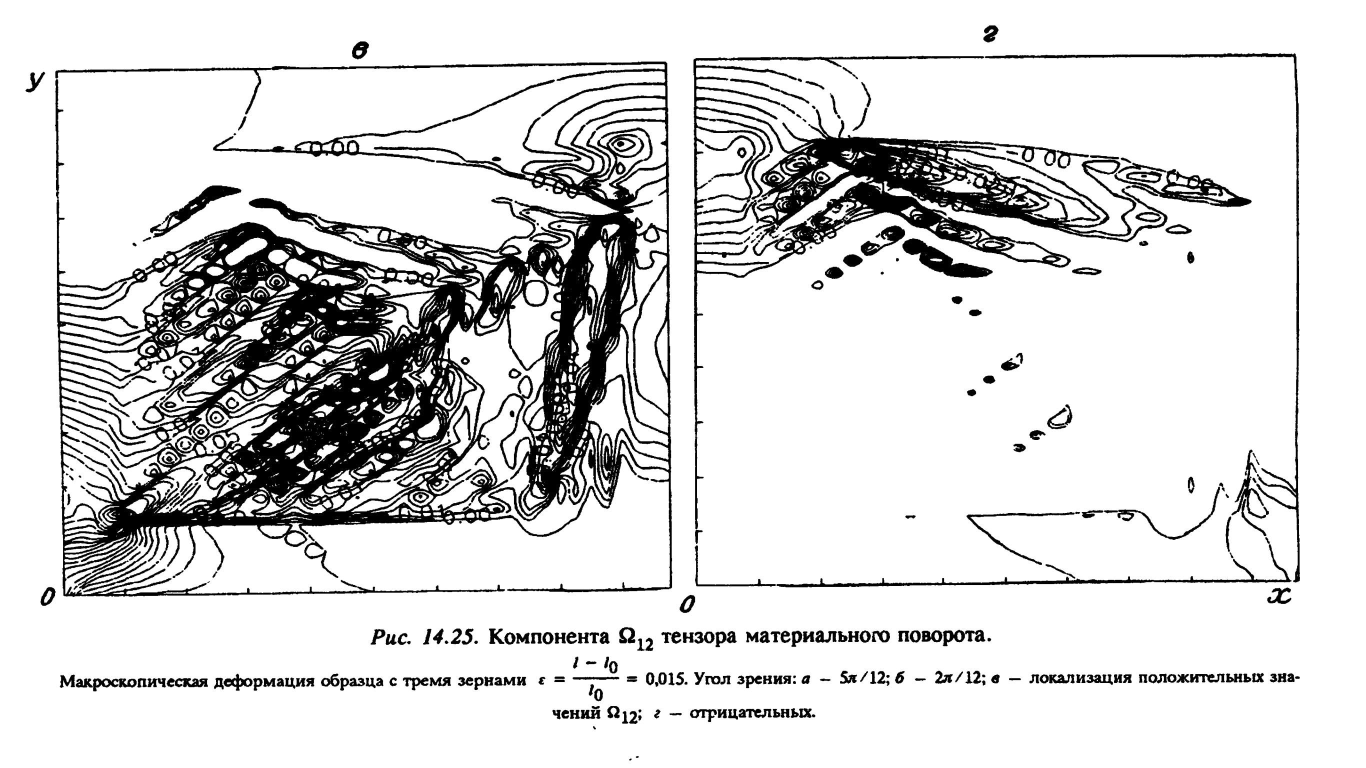
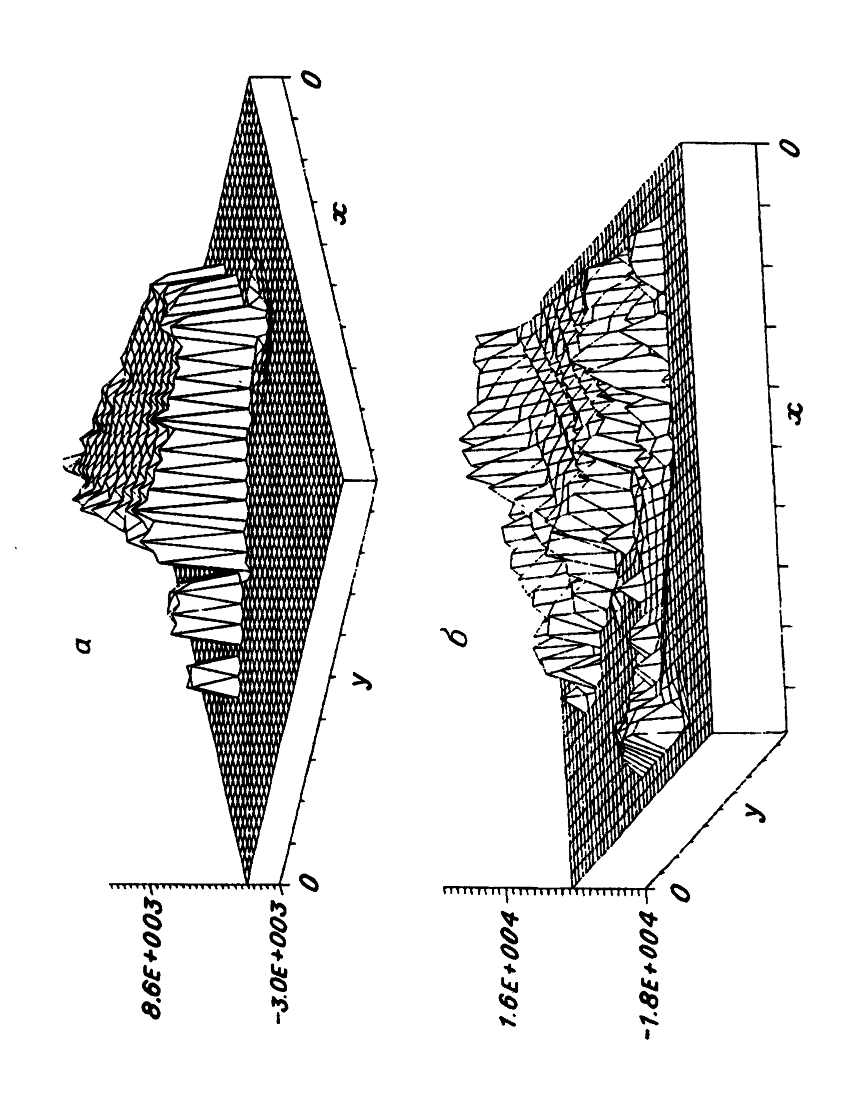


Рис. 14.25. Компонента Ω_{12} тензора материального поворота.

Макроскопическая деформация образца с тремя зернами $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = 0{,}015$. Угол зрения: *а* – $5\pi/12$; *б* – $2\pi/12$; *в* – локализация положительных значений Ω_{12}; *г* – отрицательных.



а
б
x
y
0
8.6E+003
-3.0E+003
1.6E+004
-1.8E+004



Начало *рис.* 14.26.

Рис. 14.26. **Плотность объемного момента M_3 на различных этапах деформирования образца с тремя зернами.**

Макроскопическая деформация образца с тремя зернами: $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0} = 0{,}003$ (*а*); 0,006 (*б*); 0,008 (*в*); 0,015 (*г*); 0,015 (*д*) — карта изолиний.



Распределение плотности объемного момента M_3 на различных этапах деформирования, иллюстрирующее развитие областей, в которых начинается активизация базовых систем скольжения, приведено на рис. 14.26. Хорошо видно, что по сравнению с расчетом образца из двух зерен существенно возрастает степень неоднородности напряженно-деформированного состояния структуры в целом и каждого зерна в отдельности. В частности, внутри первого зерна появляется область с большими градиентами деформаций, ориентированная вдоль линии AG. Данное обстоятельство позволяет предположить возможность внутризеренного разрушения по этой линии с образованием новой границы.

Итак, ориентация локализованных полос пластического сдвига в более или менее сложных структурах определяется как заданным направлением скольжения, так и ориентацией плоскостей максимальных касательных напряжений в каждом элементе структуры.

14.4. Особенности напряженно-деформированного состояния и локализация пластической деформации, обусловленные неоднородностью внутреннего строения материала

Примером изучения особенностей механического поведения объемов материала мезоскопического масштаба, но на другом структурном мезоуровне является компьютерное моделирование процесса деформации в рамках структурно-неоднородной, но изотропной среды. В этом случае структурные элементы материала бывают достаточно крупными, чтобы можно было абстрагироваться от их кристаллического строения и считать их изотропными. Однако физико-механические свойства отдельных структурных элементов различаются: они могут быть совершенно разными, как, например, в композите, либо различаться лишь некоторыми физико-механическими свойствами различных элементов, а остальные свойства будут совпадать. Так, могут различаться только пластические свойства вблизи границ раздела в металлических сплавах.

Анализ особенностей упругого и пластического поведения структурно-неоднородного изотропного материала позволяет выявить те изменения в напряженно-деформированном состоянии и те явления, сопровождающие развитие пластических деформаций, которые обусловлены именно неоднородностью упругих и пластических свойств различных фрагментов внутренней структуры материала.

Широко известны факты о концентрации напряжений вблизи области геометрической неоднородности (выточки, полости, угловые точки) и вблизи границ раздела различных фрагментов (стыки зерен, например). Но влияние неоднородности упругих и пластических свойств различных элементов внутренней структуры на изменение напряженно-деформированного состояния и процесса пластического деформирования материалов до сих пор систематически не исследовано. Вообще, проблема изучения и классификации концентраторов напря-

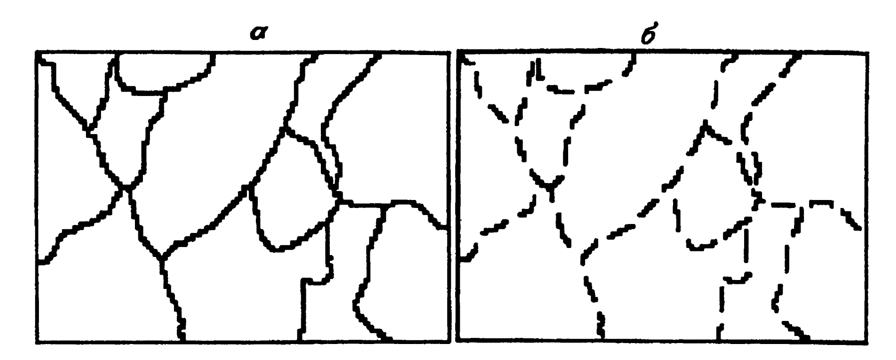


Рис. 14.27. Исходная структура мезообъема Al—Li сплава.
а — с непрерывными оксидными прослойками; *б* — с разрывными.

жений различной природы и различного пространственного масштаба очень важна и актуальна в связи с проблемой компьютерного конструирования новых материалов.

В рамках данной работы невозможно полностью осветить все аспекты рассмотренной задачи, однако основные моменты в характере влияния неоднородности внутреннего строения материалов на напряженно-деформированное состояние и процессы локализации пластической деформации нашли свое отражение в анализе выполненных расчетов.

В мезообъеме, при локализации деформации, процессы протекают с бóльшей скоростью, чем характерная скорость нагружения. Особенно это справедливо для медленных, квазистатических нагружений. Кроме того, очень важно проследить динамику зарождения очагов пластических деформаций и релаксации напряжений при их развитии. Поэтому для исследования развития процессов деформации и сопровождающих ее явлений следует решать полную динамическую систему уравнений (см. гл. 3). Задание модели пластичности определяется в этой системе уравнений заданием ε^p. Так как среду мы договорились считать изотропной, то можно применить классическую модель упруго-идеальнопластического тела с критерием текучести типа Мизеса. В данном случае подразумевается, что релаксация происходит мгновенно (время релаксации гораздо меньше шага по времени при проведении расчетов) и вместо задания кинетики ε^p можно применить известную процедуру сноса компонент тензора напряжений на круг текучести [19].

К сожалению, имеющиеся численные методы решения таких систем, развитые для задач гидродинамики и высокоскоростной деформации, требуют слишком большого количества машинного времени для моделирования реальных процессов с невысокой скоростью деформации. Последнее вызвано тем, что по условию устойчивости разностной схемы шаги по времени должны быть очень малы. Этот недостаток может быть устранен, если расчеты выполнять в масштабе сжатого времени [24, 25].

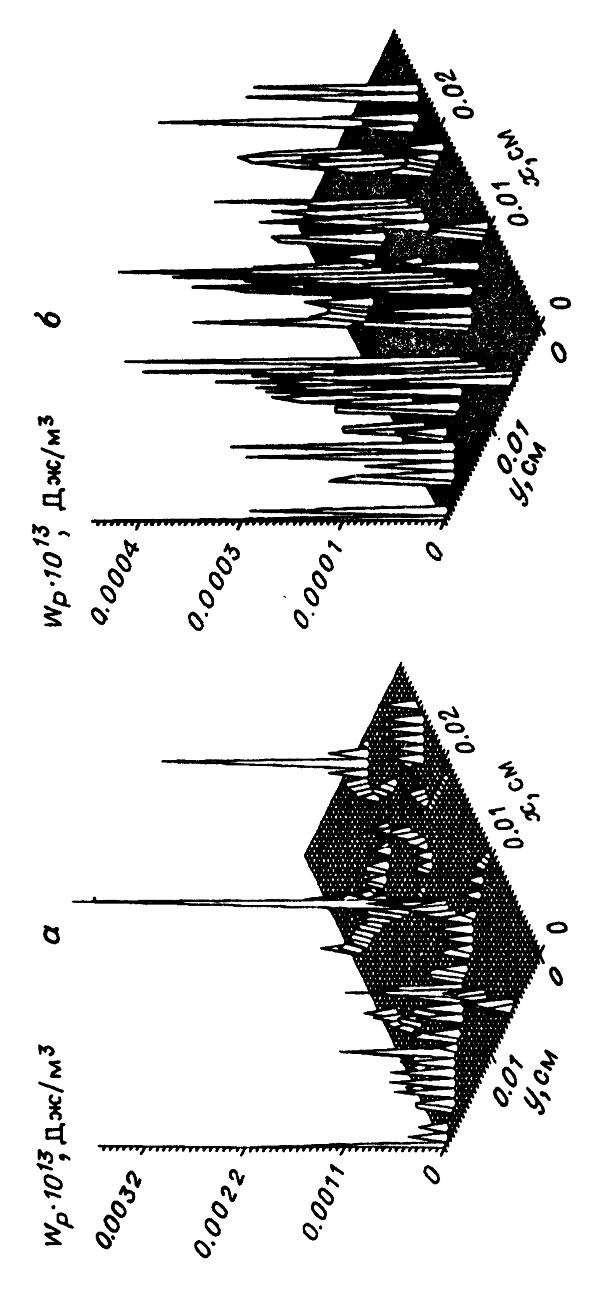


Рис. 14.28. Распределение удельной работы пластической деформации (общая деформация мезообъема 0,125 %).
а — в мезообъеме Al–Li сплава с непрерывными оксидными прослойками; *б* — с разрывными прослойками.

Заказ № 272

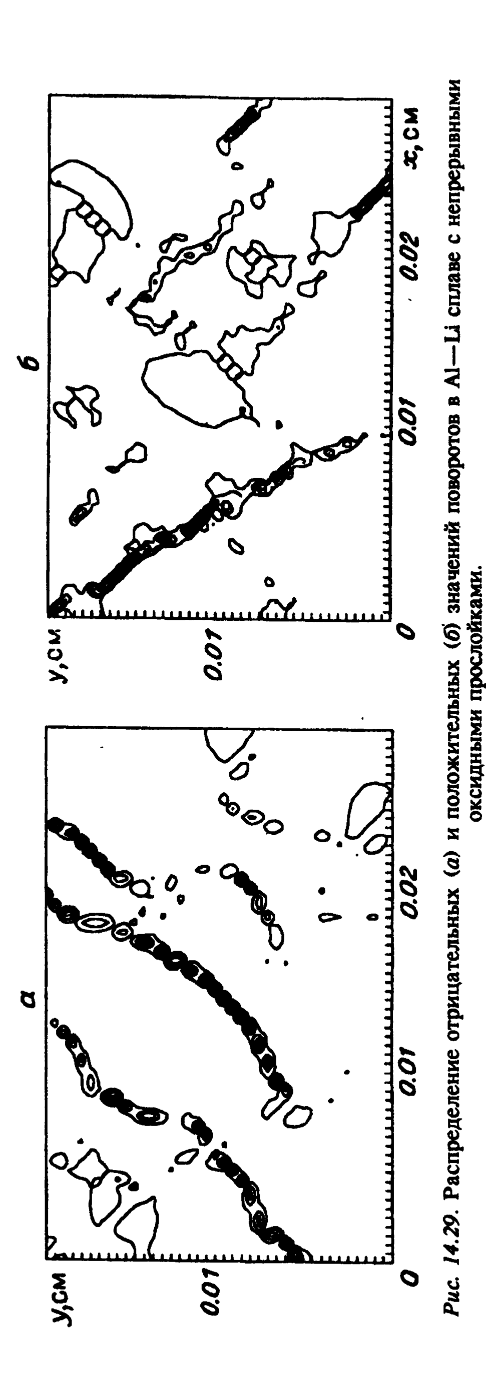


Рис. 14.29. Распределение отрицательных (*а*) и положительных (*б*) значений поворотов в Al—Li сплаве с непрерывными оксидными прослойками.

Для проведения расчетов применялась конечно-разностная схема типа “метода Уилкинса“ [19, 26] на четырехугольной равномерной разностной сетке, которая позволяет свести к минимуму влияние замены производных разностной аппроксимацией на симметричность получаемого решения. Так, например, известно, что при использовании треугольной разностной сетки, когда треугольники являются прямоугольными, решение для однородных изотропных сред получается не симметричным [26], а как бы скошенным в направлении гипотенуз прямоугольных треугольников. И даже применение равносторонних треугольников дает менее симметричное решение, чем использование квадратных сеток. В нашем случае это очень важно, так как изменение симметрии решения за счет разностной аппроксимации может оказаться равным по порядку влиянию неоднородности среды и либо гасить, либо усиливать последнее.

Локализованное развитие пластических деформаций и особенности деформированного состояния в структурно-неоднородной среде видны на рис. 14.27—14.30. Здесь представлены результаты моделирования одноосного растяжения мезообъемов алюминиево-литиевого сплава. Характерной особенностью внутрен-

ней структуры этого материала является наличие тонких прослоек из оксидов между относительно крупными фрагментами почти чистого сплава Al—Li. Оксидные прослойки имеют низкие прочностные свойства, практически не испытывают пластических деформаций и ответственны за низкую пластичность Al—Li сплавов целиком. Расчеты показали, что уже при общей деформации мезообъема 0,1 %, характерной для упругих деформаций, внутри мезообъема в оксидных прослойках и прилегающих к ним областях фрагментов наблюдаются развитые пластические деформации (см. рис. 14.28). Интересную особенность имеет распределение поля поворотной части деформаций $\omega_z = 1/2(\partial u/\partial y - \partial v/\partial x)$. Повороты одного знака локализуются вдоль границ раздела (прослоек), наклоненных вправо от оси деформации, а повороты противоположного знака — вдоль прослоек, наклоненных влево от оси (рис. 14.29).

На рис. 14.30, *а* приведена карта крупнозернистого алюминиевого образца, в котором предполагалась неоднородность только прочностных свойств в различных зернах и приграничных областях, отмеченных различными маркерами. Пределы текучести в этих областях брались в 2 раза меньше, чем в самих зернах. В таком образце укладывается всего несколько зерен, поэтому его можно считать объемом мезоскопического масштаба. Расчеты одноосного растяжения образца выявили следующие особенности процесса пластического деформирования. Пластические деформации начинаются в области с наименьшей прочностью. В дальнейшем образуются полосы локализованного сдвига, проходящие через весь образец перпендикулярно оси растяжения, причем они могут проходить через различные зерна (рис. 14.30, *б*). Вдоль таких полос отмечаются выбросы поворотов, знак которых зависит от направления наклона полосы к оси деформации.

Картина распределений поворотов по всей поверхности образца при появлении локализованных полос сдвига показана на рис. 14.31. На рис. 14.32 представлены графики распределений сдвигов и поворотов вдоль оси образца в различные моменты времени. На начальном этапе, когда деформации упругие, распределение сдвигов и поворотов имеет плавный волновой характер. При локализации пластических деформаций в области развития локализованных сдвигов образуются пики поворотов и сдвигов. Они растут по мере увеличения общей деформации образца.

Таким образом, можно отметить, что для деформации структурно-неоднородного материала характерна неоднородность напряженного состояния, масштаб которой зависит от масштаба элементов внутренней структуры. В этих условиях процесс пластического деформирования протекает существенно неоднородно. Пластические деформации зарождаются в областях концентрации напряжений и в наименее прочных элементах структуры, затем образуются полосы локализованного сдвига, где пластические деформации значительно превышают средние деформации. В этих полосах наблюдаются выбросы значений сдвиговой

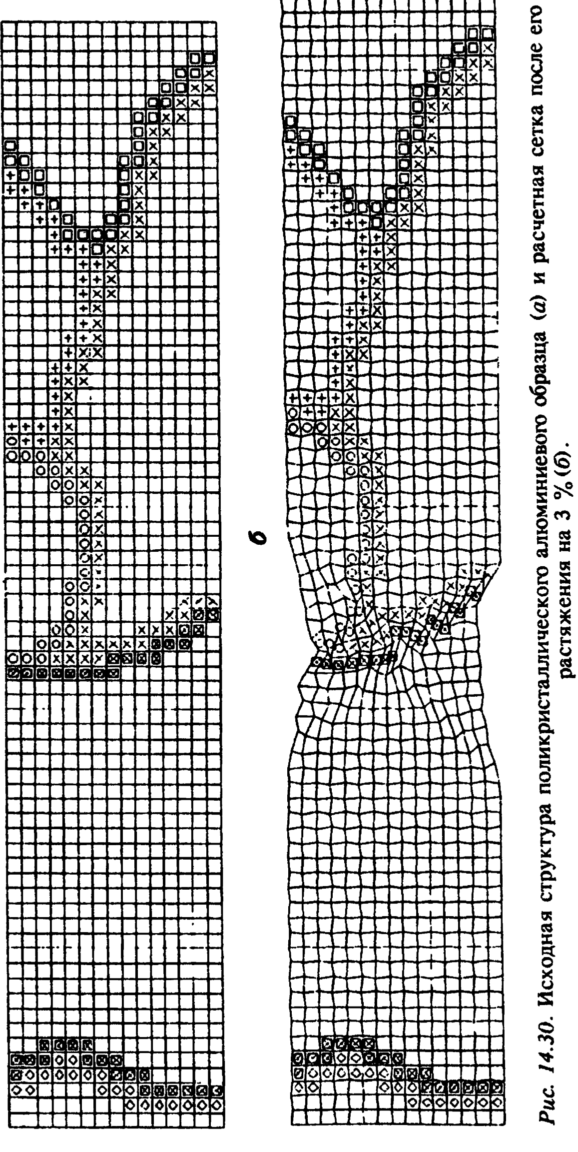


Рис. 14.30. Исходная структура поликристаллического алюминиевого образца (*а*) и расчетная сетка после его растяжения на 3 % (*б*).

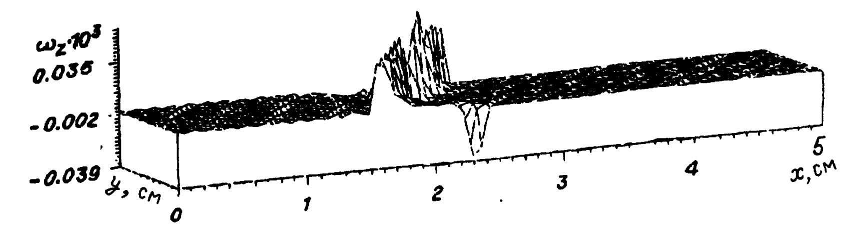


Рис. 14.31. Распределение поворотов ω_z в деформированном образце при появлении полос локализованного сдвига.

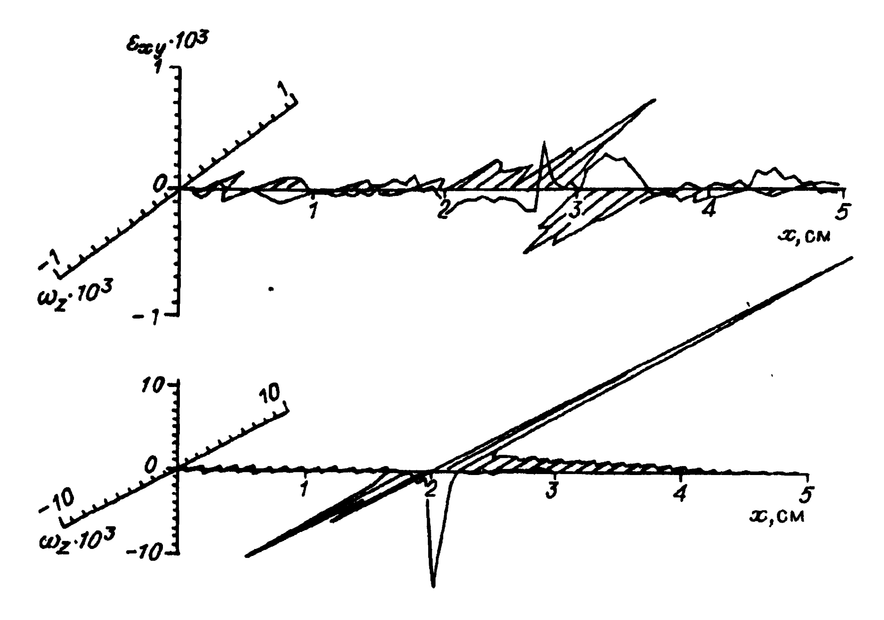


Рис. 14.32. Распределение сдвигов ε_{xy} и поворотов ω_z вдоль оси образца в разные моменты времени.

и поворотной составляющих тензора пластической дисторсии, знак которых зависит от ориентации полосы относительно оси деформации.

14.5. Методика конечно-разностного моделирования разрушения при нагружении сплошной среды

Все образцы, для которых проводятся расчеты, не являются первоначально сплошными, сплошность есть просто идеализация, которая позволяет механикам применять аппарат дифференциального и интегрального исчисления. При этом условливаются, что в элементарных

для данной задачи объемах частиц среды столько, сколько требуется для осреднения по ансамблю. Очевидно, что на каждом масштабном уровне в процессе нагружения тела могут возникать несплошности (поры, трещины), характерный размер которых много меньше элементарного расчетного размера, принятого на данном уровне (одним из распространенных способов расчета таких несплошностей является введение статических и динамических поправок в упругие константы и последующее решение задачи как для сплошной среды, т.е. применение модели пористого тела).

Однако на любом масштабном уровне при разрушении может возникнуть ситуация, когда вновь образованные несплошности имеют характерные размеры одного порядка с элементарными расчетными объемами. Ниже будет описана методика, предложенная одним из авторов в 1983 г. (см. [27]), позволяющая и в этом случае продолжать решение задачи с учетом вновь образованных при разрушении свободных поверхностей.

В основе методики лежит следующее соображение принципиального характера. Пусть имеется область D некоторой сплошной среды. При лагранжевом подходе к описанию движения среды считают известными начальные координаты любой точки $M^0(x_1^0, x_2^0, x_3^0)$ из области D и функции, переводящие координаты x_i^0 в x_i при перемещении точки M^0 в положение M:

$$x_i = g_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0, t). \qquad (14.35)$$

Этим достигается индивидуализация каждой точки области D, которую "помечают" и следят за ее движением. Чаще всего полагают, что функции g_i непрерывные и дифференцируемые столько раз, сколько понадобится. Строго говоря, при движении сплошной среды должно иметь место взаимно однозначное соответствие между точкой среды в текущий момент времени и ее начальным "образом". Но при разрушении (трещино- и порообразовании) две первоначально достаточно близкие друг к другу точки могут оказаться на разных берегах трещины (поры), а если математически трактовать разрушение как раздвоение одной точки среды, то диффеоморфизм (14.35) не выполняется, и требование к функциям g_i изменится — они должны стать кусочно-непрерывными. Итак, суть проблемы при численном моделировании процесса разрушения — нарушение диффеоморфизма (14.35).

Проблема решается следующим образом. Каждой индивидуальной материальной частице сплошной среды ставят в соответствие несколько математических точек (т.е. записывают несколько соотношений (14.35)), в неразрушенном месте формально совпадающих, и учитывают это уравнениями движения для дополнительных точек и изменениями в формулах для компонент тензора скоростей деформации. Для этого в конечно-разностном описании в начальный момент времени задается не одна вмороженная лагранжева сетка, а две и более. Ниже будет использоваться метод Уилкинса, для которого в узлах определяются координаты и скорости, а в центрах ячеек — все осталь-

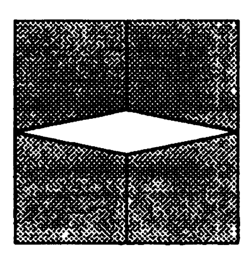


Рис. 14.33. Элементарная трещина.

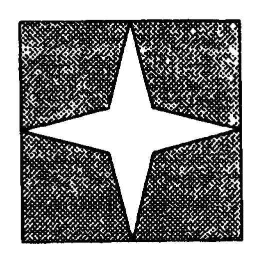
ные величины. Опишем вкратце изменение алгоритма метода Уилкинса для случая двух вмороженных сеток (подобная реализация названа нами в [27] методом раздвоения точек сетки).

В начальный момент времени задают две совокупности координат и скоростей: $\{x, y, \dot{x}, \dot{y}\}$ и $\{x', y', \dot{x}', \dot{y}'\}$; при выполнении для координат x и y диффеоморфизма (14.35) эти совокупности формально совпадают. При нарушении (14.35) (т.е. при разрушении) будем иметь в виду, что ничто не мешало кроме (14.35) записать аналогичную формулу для x', y', т.е. считать, что имеются две сопутствующие лагранжевы системы координат и два диффеоморфизма; тогда одной точке в начальной среде будет соответствовать одна и только одна точка в разрушенной. В этом — принципиальная основа метода. Теперь все контуры интегрирования нужно сделать кусочно-непрерывными и обеспечить на вновь образованных поверхностях соответствующие граничные условия.

Элементарная (минимальная) трещина представлена на рис. 14.33. При этом совокупность $\{x, y, \dot{x}, \dot{y}\}$ определяет все точки сетки, кроме лежащих на "верхнем" берегу трещины, а $\{x', y', \dot{x}', \dot{y}'\}$ — все точки, кроме лежащих на "нижнем" берегу. Значит, для ячейки, лежащей над трещиной, координаты и скорости должны браться из совокупности $\{x', y', \dot{x}', \dot{y}'\}$. При прохождении упругих волн берега трещины могут схлопнуться (залечивание трещины). Для более точного описания взаимодействия берегов в случае их локального скольжения относительно друг друга в [27] предложена специальная методика, здесь не обсуждаемая.

На рис. 14.34 показаны два из возможных в данном методе случая встречи и пересечения трещин. Очевидно, что двух определяющих совокупностей здесь недостаточно, поскольку необходимо "расчетверение" координат и скоростей. При этом нужно задавать четыре соотношения типа (14.35), тогда даже при разлете тела на части диффеоморфизм выполняется. Подчеркнем еще раз, что лагранжевы координаты (индексы j, k в разностной схеме) остаются неизменными, но в соответствии с формулами (14.33) вычисляется метрика сплошной среды.

При моделировании распространения волн в средах, содержащих трещины, необходимо учитывать свойства трещин — высвобождение энергии за счет вновь образованных свободных поверхностей и диссипацию энергии за счет концентрации напряжений вблизи кончика трещины. Если выполнение первого свойства в описанной методике не



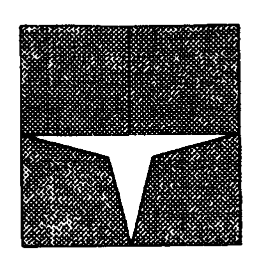


Рис. 14.34. Некоторые случаи нарушения сплошности для прямоугольной сетки.

вызывает сомнения, то со вторым не все так очевидно. Поэтому одна из главных задач — показать, что при выбранном формализме описания разрушения единичная трещина будет доставлять концентрацию напряжения. Следовательно, необходимо решить модельную задачу для одиночной трещины.

В качестве такой задачи выбран расчет поведения образца с трещиной при одноосном растяжении (см. также [28]). Решить ее можно численно описанным методом в упругой и упругопластической постановках для плоского случая. На двух противоположных торцах задавалось медленно нарастающее нормальное к трещине растягивающее напряжение, две другие поверхности были свободными. Остановимся подробнее на результатах расчета задачи для упругого материала. Заметим, что концентрация напряжений не возникает сразу при приложении напряжения. Необходимо некоторое время для того, чтобы волна растяжения достигла берегов трещины, затем берега начинают постепенно расходиться, что и приводит к концентрации напряжений. В данной задаче примерно через 15 мкс после начала процесса поле напряжений становится почти стационарным. Некоторые колебания остаются около берегов трещины и вблизи боковых свободных поверхностей.

Профиль напряжения σ_{yy} вдоль оси трещины для нескольких моментов времени приведен на рис. 14.35. Видна резкая концентрация напряжений в вершине трещины. Заметим, что в методе Уилкинса значения напряжений определяются в центрах ячеек, поэтому пиковое значение напряжения представляет собой значение не в особой точке, которой является вершина трещины, а на некотором расстоянии $\Delta x/2$ от нее. Этот способ аппроксимации, таким образом, позволяет избежать бесконечных значений, что и делает его очень удобным при решении задач такого рода.

Один из самых распространенных экспериментальных методов исследования напряжений в твердых телах — метод динамической фотоупругости. Уже классическими стали кинокадры изохром для неподвижной и распространяющихся трещин. Изохромы в данном случае соответствуют линиям максимальных касательных напряжений, поэтому по полученным при решении модельной задачи полям напряжений в каждой расчетной точке были вычислены их значения по формуле $\tau = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$, где σ_1 и σ_2 — главные напряжения. На рис. 14.36 дана

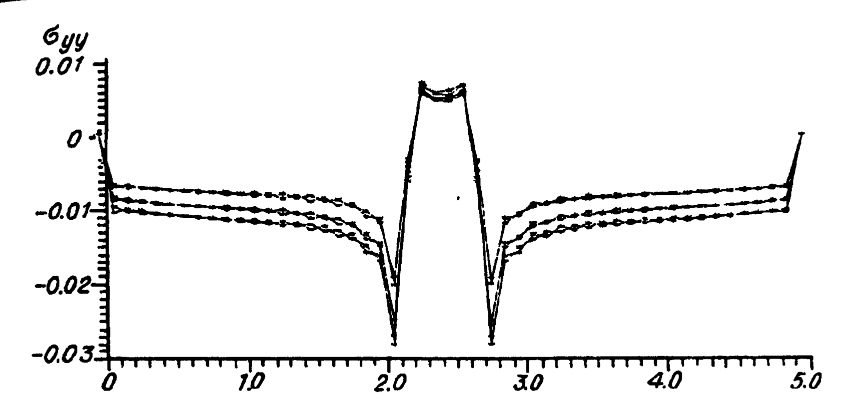


Рис. 14.35. Динамика концентрации напряжений вдоль линии трещины.

картина касательных напряжений для момента времени 11,44 мкс. На внешней линии хорошо видно влияние свободных поверхностей. Приведенная картина качественно согласуется с результатами, полученными по методу фотоупругости и опубликованными в [29, 30].

При дальнейшем повышении нагрузки начинается пластическое течение в локальных зонах образца. Такие особенности, как концентрация напряжений и характерные изолинии касательных напряжений для релаксирующего материала, также имеют место, но в значительно меньшей степени. Более важной характеристикой для упругопластического материала нужно считать, на наш взгляд, области пластической деформации. Те зоны расчетной области, в которых выполнилось ус-

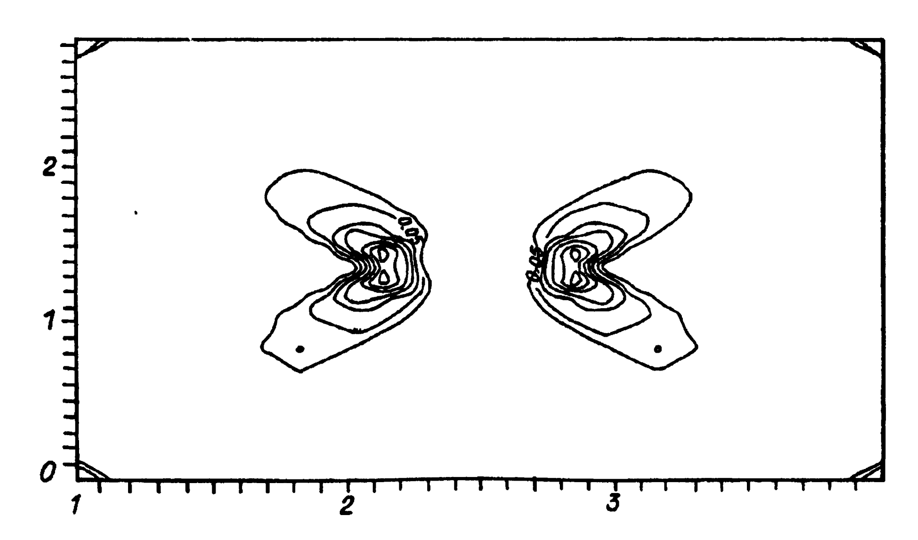


Рис. 14.36. Изолинии максимальных касательных напряжений для момента времени 11,41 мкс.

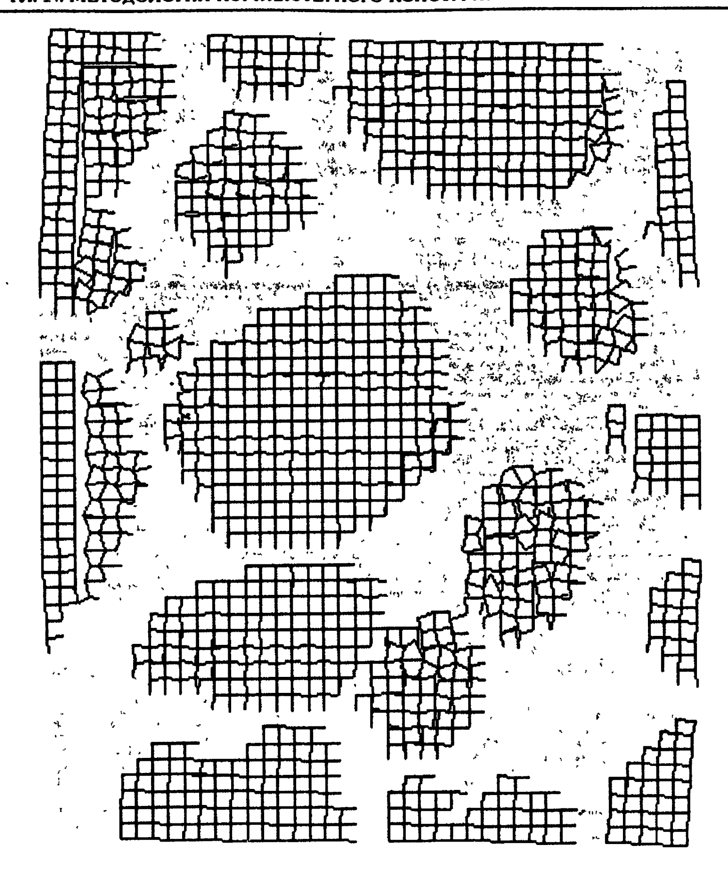


Рис. 14.37. Пример расчета образования мезотрещин на стадии развитых пластических деформаций в композиционном материале (пластическая матрица и хрупкие включения).

ловие пластичности, в целом выглядят так, как показано на рис. 14.36. А. Кфури и Дж. Райс [31, 32] привели результаты расчета аналогичной задачи по методу конечных элементов с высвобождением узлов. Их результаты, учитывающие модель Дагдейла—Билби—Котрелла—Свиндена [33], качественно хорошо совпадают с зоной пластичности, рассчитанной методом раздвоения точек сетки. Итак, проведенные расчеты свидетельствуют, что предложенная модель трещины достаточно адекватно описывает концентрацию напряжений вблизи кончика трещины и релаксационные процессы в этой области.

Реализация возможности трещинообразования в каждой точке расчетной области в сочетании с соответствующим критерием разрушения позволяет проводить расчет множественного трещинообразования первоначально сплошной среды. Пример такого расчета представлен на рис. 14.37; хорошо видны мезотрещины как внутри более хрупких зерен композита, так и на границах матрицы с зернами в мезообъеме.

Выше была изложена методика расчетов пластических деформаций, когда активизирована одна или несколько систем скольжений. Такая схема деформирования материала в точке часто не способна полностью обеспечить необходимую аккомодацию. Предложенная методика расчета разрушения позволяет при образовании и раскрытии мезотрещин в этой локальной области аккомодировать путем накопления мезоповреждений среды. Разрушение становится определенной стадией эволюции мезоструктуры материала, когда микроскопические механизмы не в состоянии обеспечить необходимую пластическую деформацию.

Таким образом, с использованием метода раздвоения точек сетки может быть смоделирована ("синтезирована") трещиноватая среда [34] как результат решения задачи о сложном нагружении некоторого реального тела, в котором учтены как характерные неоднородности мезостроения, так и принята во внимание реальная схема деформирования материала в точке.

* * *

С точки зрения методологии, в проблеме компьютерного конструирования материалов можно выделить несколько направлений, каждое из которых содержит, в свою очередь, множество вопросов более частного характера.

Это, во-первых, разработка адекватных физических и математических моделей, детально описывающих отклик структурно-неоднородной среды на внешнее воздействие. В некоторых случаях, как показано в разд. 14.3, для этих целей вполне пригодны классические модели механики сплошной среды. Однако более детальное исследование концентраторов напряжений различного масштаба и различной физической природы, а также описание локализованных эффектов пластического деформирования в масштабе отдельных структурных единиц сложно организованных сред, требуют разработки математических моделей, основанных на реальной схеме пластического деформирования кристаллических твердых тел. Описанная в разд. 14.2 модель в определенной мере отражает процессы, происходящие внутри отдельных кристаллических зерен, хотя и не воспроизводит их точным и полным образом. Уточнение данной модели связано с учетом процессов упрочнения и взаимного влияния различных систем скольжения друг на друга.

Развитая методология позволяет на стадии расчетов реальных мезоструктур рассматривать разрушение как заключительную стадию эволюции внутренней структуры материала. Причем накопление и развитие мезоскопических повреждений будет полностью определено микроскопическими процессами на уровне элементарных носителей пластической деформации. Трещина образуется, когда необходимая для сохранения сплошности материала локальная пластическая деформация не может быть обеспечена имеющимися в материале потоками деформационных дефектов.

Развитие этого направления позволит по-новому подойти к описанию самого разрушения и созданию физически обоснованной методики конструирования материалов.

Дальнейшая работа должна быть направлена на синтез интегрированных математических моделей, правильно воспроизводящих все особенности эволюции внутренней структуры одно- и многофазных структурно-неоднородных сред.

Второе направление заключается в разработке эффективных численных методов и алгоритмов, позволяющих реализовать математическую модель в виде компьютерной программы.

Третье направление сводится к созданию программного продукта, включающего кроме основной программы программу-оболочку, интерфейсные программы для сопряжения используемых внешних устройств, сервисные программы ввода—вывода исходной информации и результатов счета, а также их графического и визуального представления.

Глава 15

ДИСКРЕТНЫЕ КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД С ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРОЙ

15.1. Основные положения

Одним из этапов компьютерного конструирования материалов является моделирование поведения структурно-неоднородных материалов в экстремальных условиях на микро-, мезо- и макроуровнях. Компьютерные методы моделирования позволяют лучше понять, а иногда и предсказать новые механизмы процессов, идущих в материале. Проведение компьютерных экспериментов предоставляет исследователю ряд преимуществ по сравнению с обычными физическими. Здесь можно полностью контролировать все входные данные и внешние воздействия, которые не всегда могут быть достаточно корректно определены в реальном эксперименте. Другое преимущество компьютерного эксперимента состоит в том, что он дает возможность всесторонне исследовать все детали рассматриваемой физической модели процесса, не внося никаких дополнительных внешних воздействий. В реальном эксперименте для получения необходимой информации часто приходится не только производить дополнительные вмешательства в рассматриваемый процесс, но иногда и полностью разрушать изучаемый образец. Компьютерные расчеты позволяют получить распределения в деформируемом теле внутренних напряжений, деформаций, описать характер формирования структур, связанных с самоорганизацией сдвигов и поворотов, предсказать характер разрушения и время жизни изделия.

Конденсированные среды (твердые тела, жидкости, полимеры) представляют собой совокупности большого числа атомов, взаимодействующих друг с другом, поэтому физика конденсированных сред изучает явления, характерные не только для отдельного атома или молекулы, но и для системы из многих частиц, т.е. коллективные явления. Свойства отдельных атомов во многом определяют природу конденсированной среды, однако взаимодействие между ними и их коллективное поведение также оказывают существенное влияние. Поведение конденсированных сред в значительной мере зависит от исходной иерархии ее структур (зерен, пор, комплексов вакансий, дислокаций и др.), а также от структур, образующихся в процессе деформации (вихрей, ударных волн, источников дислокаций, трещин и др.).

Исторически сложились два способа описания физических явлений в конденсированных средах. Первый — феноменологическая теория, в которой физические величины считаются непрерывными функциями (полями) пространства—времени. Константы, характеризующие систе-

му в целом, находятся экспериментально. Во втором способе считают заданными не параметры конденсированной среды, а характеристики отдельных частиц, которые ее составляют, а также законы их взаимодействия. При этом, как правило, абстрагируются от реальной структуры внутри самого элемента дискретной модели и интересуются лишь его поведением в целом. Свойства среды объясняются свойствами отдельных частиц, составляющих конденсированную среду. Следует отметить, что такое деление моделей конденсированных сред довольно условно.

В настоящей главе рассмотрены различные дискретные компьютерные модели конденсированных сред со структурой, а также вкратце описаны наиболее интересные результаты моделирования таких сред, полученные за последние десять лет в ИФПМ СО РАН.

15.2. Метод молекулярной динамики

15.2.1. Неравновесная молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики (ММД) основан на описании движения системы взаимодействующих классических частиц (атомов) вещества [1—9]. Для изучения поведения физической системы из N частиц, находящейся под внешним влиянием, с помощью ММД необходимо задание уравнений движения и граничных условий, определяющих внешнее воздействие и объем пространства (расчетную область), в котором движутся частицы. Уравнения движения, в нашем случае уравнения Ньютона

$$\frac{d\vec{x}_i}{dt} = \vec{v}_1, \qquad \frac{dm_i\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i, \tag{15.1}$$

описывают динамику частиц. Здесь $\vec{x}_i$ — пространственные координаты i-й частицы; $\vec{v}_i$ — скорость ; m_i — масса; $\vec{F}_i$ — сила, действующая на частицу i. Сила $\vec{F}_i$ равна сумме сил, обусловленных взаимодействием с остальными частицами, а также внешними силами, которые определяются в зависимости от моделируемого объема и условий, в которых он находится:

$$\bar{F}_i = -\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \frac{\partial\varphi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{d\vec{r}_{ij}}{dr_{ij}} + \vec{F}_i^{\text{ext}},$$

где $\vec{r}_{ij} = \vec{x}_i - \vec{x}_j$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$; $\varphi_{ij}(r_{ij})$ — задаваемый потенциал межатомного взаимодействия [10].

Для неравновесной молекулярной динамики крайне важен выбор граничных условий. При моделировании атомных конфигураций вокруг

точечных дефектов часто используются "жесткие" граничные условия [1—2], для моделирования фазовых переходов — периодические граничные условия [4—6], которые создают бесконечную периодическую систему. В сильно неравновесных системах применяются различные варианты стохастических граничных условий [9]: у частицы, входящей в расчетную область взамен убывшей, скорость определяется случайным образом в соответствии с максвелловской функцией распределения. В [11] предложен другой вариант стохастических граничных условий, который состоит в том, что на каждом временно́м шаге граничные атомы смещаются из положения равновесия. Эти смещения подчиняются гауссовому закону распределения случайных величин:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2},$$

где $\sigma = \sqrt{\langle R(t)^2 \rangle}$, а $\langle R(t)^2 \rangle$ — среднеквадратичное отклонение атомов в идеальной решетке при заданной температуре. Причем эти смещения нормируются так, чтобы суммарное отклонение всех атомов было равным нулю. Предложенные граничные условия учитывают не только влияние температуры окружения, но и внешнего шума среды, который в ряде случаев может играть важную роль [12].

15.2.2. Моделирование импульсного локального разогрева материала

Под импульсным воздействием на материал обычно подразумевают ударно-волновое нагружение, в то же время в последние годы получил развитие метод облучения металлов и сплавов импульсными сильноточными электронными пучками наносекундной длительности [13, 14]. Под воздействием такого облучения на расстоянии нескольких десятков микрон (в зависимости от мощности [14]) формируется область локального разогрева, что приводит к возбуждению и распространению в материале нелинейной волны [13]. Общие закономерности распространения этих возмущений по аналогии с ударными волнами могут быть изучены на основе использования одномерных моделей. Применение данного подхода позволяет непосредственно исследовать нелинейные свойства системы, поскольку отсутствуют эффекты, связанные с перестройкой атомной структуры.

Для решения поставленной задачи в работе [15] моделировалась одномерная цепочка из атомов алюминия с потенциалом взаимодействия, рассчитанным на основе метода псевдопотенциала [16]. В начальный момент времени задается локальная область с высокой температурой $T = 3000$ К. Интенсивный локальный разогрев приводит к резкому тепловому расширению такой области и, как следствие, инициирует в среде волну возмущения.

Характер распространения возмущения в данной системе можно наблюдать на рис. 15.1. Распространение возмущения имеет фронтальный вид с выраженными пиками, эволюцию которых можно проследить, рассматривая зависимости скоростей отдельных атомов от

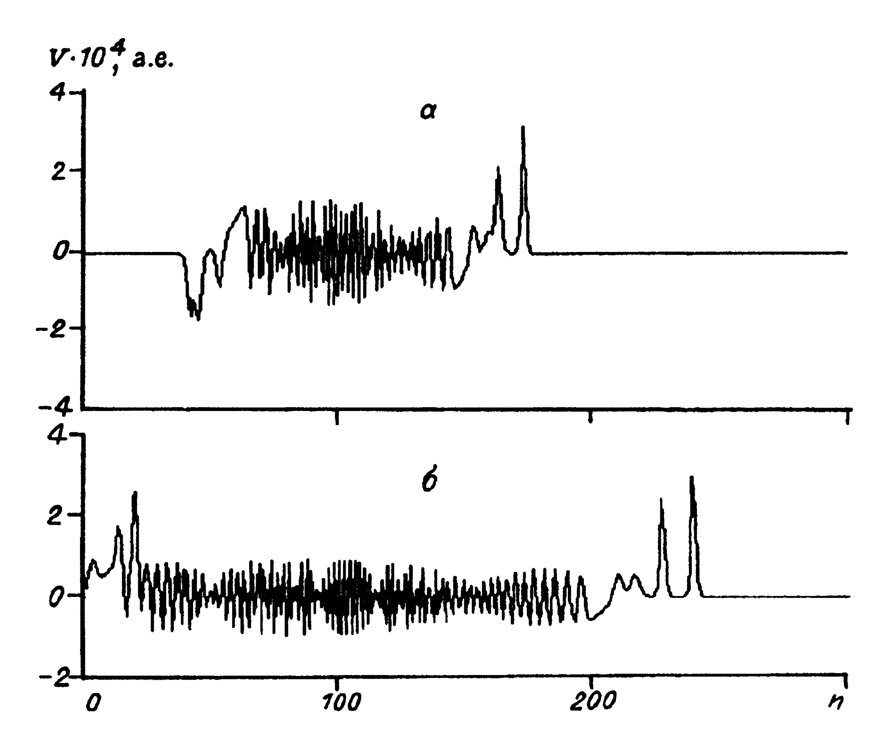


Рис. 15.1. Скорости атомов в цепочке для моментов времени. *а* – t = 100 000 а.е.; *б* – 200 000 а.е.

времени $V(t)$ (рис. 15.1). Хорошо видно, как начинают формироваться уединенные волны (рис. 15.2, *а*), как уединенная волна с бóльшей амплитудой догоняет и начинает проходить через другую с мéньшей амплитудой (рис. 15.2, *б*) и как она прошла сквозь нее, не изменив своей формы и амплитуды (рис. 15.2, *в*). Характерно, что обе уединенные волны значительно оторвались от основного возмущения. Это дает основание полагать, что те из них, которые формируются при импульсном локальном разогреве, являются солитонами и ведут себя так же, как солитоны при распространении ударных волн.

Таким образом, существует определенная общность между распространениями фронта ударной волны в нелинейной среде и фронта возмущения, обусловленного локальным импульсным разогревом. В обоих случаях передняя часть фронта представляет собой набор солитонов. Это позволяет применять многочисленные экспериментальные и теоретические результаты и закономерности распространения фронта ударной волны для анализа распространения фронта возмущения, вызванного локальным импульсным разогревом. Однако нельзя забывать, что поведение возмущений, следующих за фронтом, в обоих случаях будет существенно различаться. Так, в случае ударной волны за

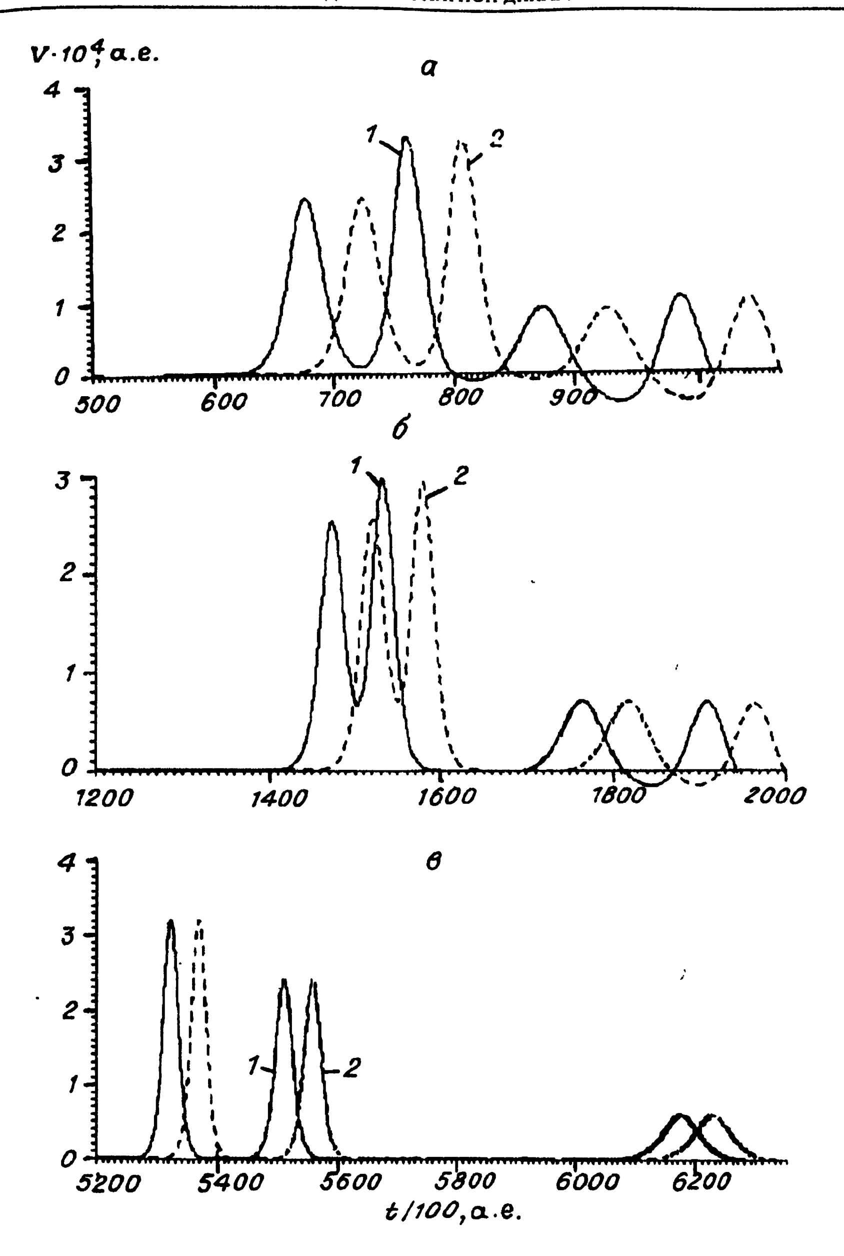


Рис. 15.2. Зависимость скорости атомов от времени.
а – 150-го (*1*) и 153-го (*2*); *б* – 200-го (*1*) и 203-го (*2*); *в* – 450-го (*1*) и 453-го (*2*).

уединенными волнами следует волна сжатия, при импульсном локальном разогреве (см. рис. 15.1) вместо волн сжатия движется тепловая волна. Поэтому можно ожидать, что воздействие фронта возмущения, обусловленного импульсным локальным разогревом, будет носить более сложный характер, чем при распространении ударной волны.

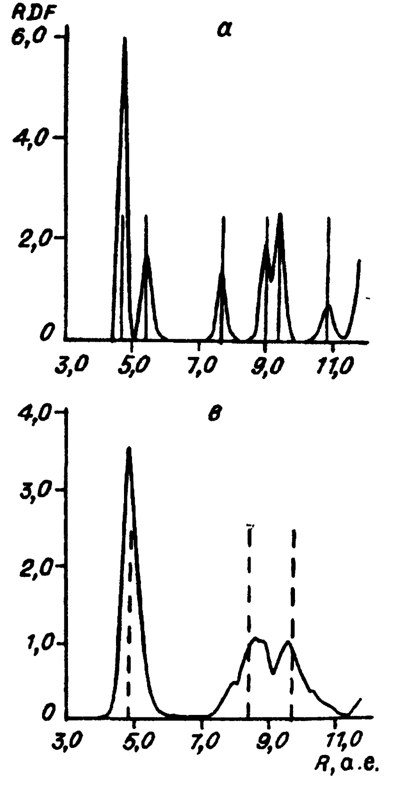
15.2.3. Влияние дефектов на фазовые превращения в металлах и сплавах

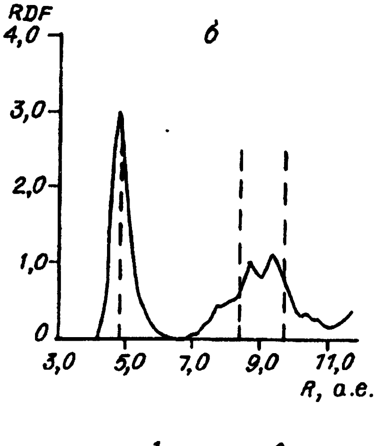
Наиболее распространенным методом представления и изучения картины фазовых равновесий в металлах и сплавах является построение различного рода диаграмм состояния. Теоретический и практический интерес вызывают, в частности, исследования изменений картины фазовых равновесий и других свойств структурно-неоднородных материлов в зависимости от изменений атомного объема. Последние могут быть связаны как с внешними воздействиями (облучение частицами, механическое или температурное воздействие и т.д.), так и с несовершенством внутренней структуры материала (наличие всевозможного рода дефектов структуры). В работах [17—19] предложен метод построения диаграмм состояния, у которых одной из переменных является атомная плотность. Такие диаграммы позволяют в явном виде учитывать влияние изменения атомного объема при фиксированной температуре на картину фазовых равновесий в изучаемых материалах. В частности, они показывают, на какую величину нужно изменить атомный объем, чтобы перевести материал из одной фазы в другую.

Используя ММД, можно непосредственно изучать структурные превращения в материалах. В статье [20] исследован двумерный плоский кристаллит, представляющий собой фрагмент плоскости (01̄1) α-Fe при термически активируемом воздействии и наличии комплекса вакансий (рис. 15.3, *а*). Выбор двумерной постановки задачи тесно связан с проблемой изучения закономерностей формирования и эволюции поверхностных фаз и тонких пленок [21]. Система координат ориентирована так, чтобы ось *оу* соответствовала направлению $\langle 01\bar{1} \rangle$, а ось *ох* — $\langle 100 \rangle$. Межатомное взаимодействие в кристаллите, содержащем более 600 атомов, задавалось потенциалом Морзе [22]. Уравнения движения (15.1) интегрировались с шагом по времени $dt = 2{,}4 \cdot 10^{-15}$ с. В направлении оси *ох* использовались периодические граничные условия, а вдоль оси *оу* — стохастические [11].

Анализ результатов моделирования проводился на основе построения атомных конфигураций фрагмента в различные моменты времени, полей скоростей атомов, их смещений, а также траекторий движения атомов. Для изучения структурных превращений анализировалась функция радиального распределения плотности атомов (RDF). В кристаллите без вакансий при достижении $T = 50$ K происходит перестройка исходной структуры в плотноупакованную (рис. 15.4). При меньших температурах изменения структуры кристаллита не происходит, а име-

Рис. 15.3. Структура моделируемого кристаллита в различные моменты времени.
а – *t* = 100 *dt*; *б* – 1 800 *dt*.





——— 1 - - - 2

Рис. 15.4. Функция RDF кристаллита.
а – без вакансий при *T* = 20 K; *б* – без вакансий при *T* = 50 K; *в* – с вакансиями при *T* = 20 K.
1 – положение пиков начальной структуры; *2* – то же, в плотной упаковке.

ет место лишь "тепловое" уширение пиков RDF. В двумерном случае температура плавления $T = 120$ K.

Атомная конфигурация с вакансиями показана на рис. 15.3, *а*. Эволюция такой системы исследовалась при $T = 20$ K. Начиная с некоторого момента времени атомная структура перестраивается, при этом наблюдается процесс миграции вакансий и их объединение в микропоры (рис. 15.3, *б*). Микропоры играют роль центров "конденсации" избыточного объема, возникающего вследствие изохорической постановки задачи. Процесс объединения вакансий осуществляется путем возникновения и движения дефектов, являющихся двумерным аналогом дисклокаций с "ядром" в области мигрирующих вакансий. Следует отметить, что в случае перестройки атомной структуры при наличии вакансий формируемая конфигурация кристаллита ближе к плотноупакованной (рис. 15.4, *в*), чем при термически активируемом переходе (рис. 15.4, *б*), что обусловлено существованием стока для избыточного объема.

15.2.4. Моделирование импульсного нагружения материала. Структурный аспект

При изучении с помощью ММД процессов, происходящих при распространении ударной волны в двух- и трехмерных решетках, кроме проблемы определения структуры фронта ударной волны в материале возникает задача изучения структурных изменений в исследуемом материале. Подобные исследования немногочисленны. Так, М.А. Могилевский с сотрудниками [23, 24] рассмотрели влияние тепловых флуктуаций и точечных дефектов на развитие пластической деформации при сильном одноосном сжатии плоской решетки. Работы [25—27] также затрагивают проблему изменения структуры, в частности возникновения сдвиговых деформаций, при прохождении плоской ударной волны через структурно неоднородный материал.

Следует отметить, что во всех упомянутых публикациях моделируется плоский фронт ударной волны. В то же время в реальных материалах вследствие неоднородной структуры (границы зерен, включения, области скопления дефектов и т.д.) возникают искажения плоской формы фронта ударной волны. Это приводит к неоднородному распределению нагрузки при распространении ударной волны и вследствие этого к сильным сдвиговым напряжениям, что может существенно влиять на характер поведения материала. В [28—30] исследовалось поведение атомной подсистемы при распространении ударной волны с исходно неплоским фронтом. Форма фронта задавалась специальными граничными условиями. На основе анализа мгновенных значений RDF сделан вывод, что определенные области могут переходить в некоторое новое, отличное от кристаллического, состояние. Анализ поля скоростей и смещений атомов в различные моменты времени показал, что материал в таком состоянии как бы теряет способность сопротивляться сдвигу (ведет себя подобно несжимаемой жидкости, как это описывалось, например, в [31—34]).

15.2.5. Изучение вихревого поведения кристалла в области дефектов при сдвиговом нагружении

Как известно [35], механические, кинетические и многие другие свойства материалов во многом определяются свойствами границ зерен (ГЗ). Поэтому было проведено исследование на основе ММД поведения специальной ГЗ ($\Sigma 7$) в Al при высокоскоростном сдвиговом нагружении [36]. Трехмерный кристаллит, содержащий около 4000 атомов, приводился к температуре 77 K. Межатомный парный потенциал рассчитывался на основе псевдопотенциальной теории [37]. При этом координатные оси направлены следующим образом: ось *oz* — вдоль $\langle 111 \rangle$, ось *oy* — вдоль $\langle \bar{2}11 \rangle$, ось *ox* — вдоль $\langle 01\bar{1} \rangle$, а ГЗ располагалась перпендикулярно оси *ox*. В направлении *oy* и *oz* использованы периодические граничные условия, а на гранях, перпендикулярных *ox*, задавалась скорость сдвига 220 м/с. Время моделирования составляло $3 \cdot 10^{-15}$ с.

Атомная структура кристаллита для различных моментов времени в случае, когда сдиг производился вдоль оси *oz*, показана на рис. 15.5. Как видно, при определенной степени деформации происходит смещение одного зерна относительно другого вдоль ГЗ. Следует отметить, что пластическая деформация локализуется в очень узкой области ГЗ.

Анализ атомных траекторий показал, что деформационные процессы в области ГЗ приводят к образованию микровихревой структуры в случае, когда *y*-компонента скорости сдвига отлична от нуля. Средний размер микровихрей не превышает пяти межатомных расстояний в

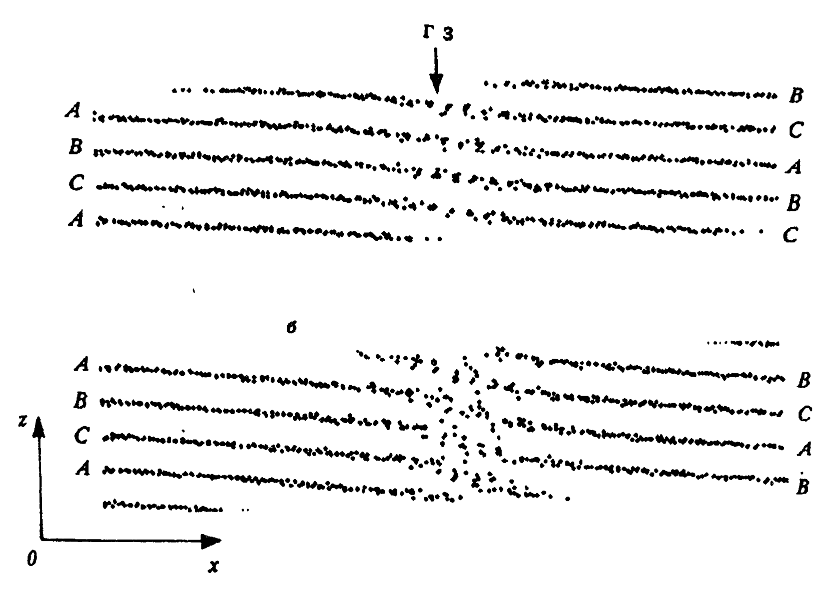


Рис. 15.5. *xz*-проекции положений атомов в моменты времени. *а* – *t* = 40 000 а.е.; *б* – 50 000 а.е.

ГЗ

Рис. 15.6. *xy*-проекция траекторий атомов за время t = 0—80 000 а.е.

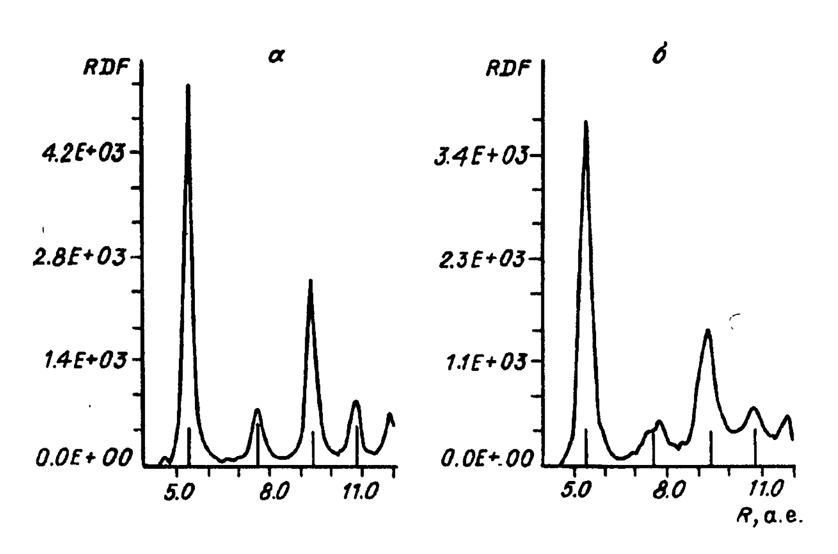


Рис. 15.7. Функция радиального распределения плотности атомов в области ГЗ в начальный момент (*а*) и после образования микровихрей (*б*).

диаметре, а оси всех вихрей параллельны направлению ⟨111⟩ (рис. 15.6). В области ГЗ видны вихревые нити, обусловливающие диссипацию подводимой к кристаллиту энергии. Отметим, что вихревой характер процесса деформации не приводит к каким-либо качественным изменениям RDF (рис. 15.7), поэтому вихревые нити являются динамическими дефектами и их обнаружение на основе методов структурного анализа — сложная проблема.

Подобные вихревые структуры получены при моделировании высокоскоростной сдвиговой деформации двумерного кристаллита α-Fe, содержащего систему микропор, расположенных вдоль одной линии [38]. Показано, что такая вихревая структура остается явно выраженной даже при высоких температурах. Образование вихрей связано с наличием дефектов кристаллической структуры. По-видимому, вихревое движение большого ансамбля атомов может возникать в твердом теле вследствие неоднородной внутренней структуры, поскольку при этом локально реализуются очень сложные системы нагружения.

15.2.6. Влияние сдвиговой деформации на энергетические характеристики миграции межузельных атомов в алюминии

Влияние сдвиговой деформации на поведение атомов примеси магния и цинка, а также собственных атомов внедрения в алюминии можно изучать на основе анализа потенциального рельефа для атомов внедрения [39, 40]. Для расчетов профилей выбраны направления возможной миграции по октаэдрическим междоузлиям. Отметим, что направления ⟨$\bar{1}$10⟩ и ⟨110⟩ энергетически и геометрически эквивалентны в недеформированном кристалле. В условиях сдвиговой деформации γ, приложенной в направлении ⟨100⟩, эти два направления становятся существенно различными (рис. 15.8).

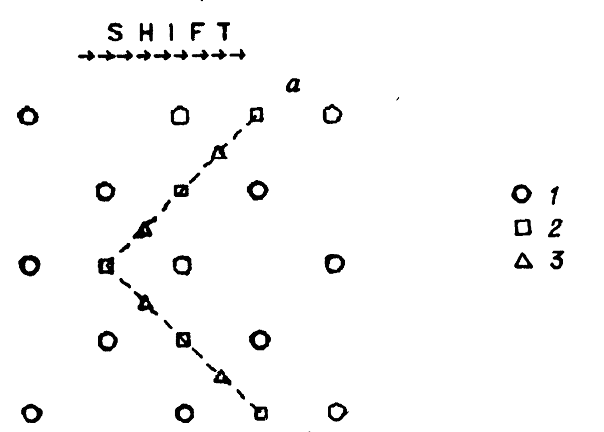


Рис. 15.8. Изображение плоскости (100) кристалла AL и возможных направлений миграции межузельных атомов.

а – ⟨110⟩; *б* – ⟨$\bar{1}$10⟩; *1* – атомы Al; *2* – октаэдрические междоузлия; *3* – тетраэдрические междоузлия.

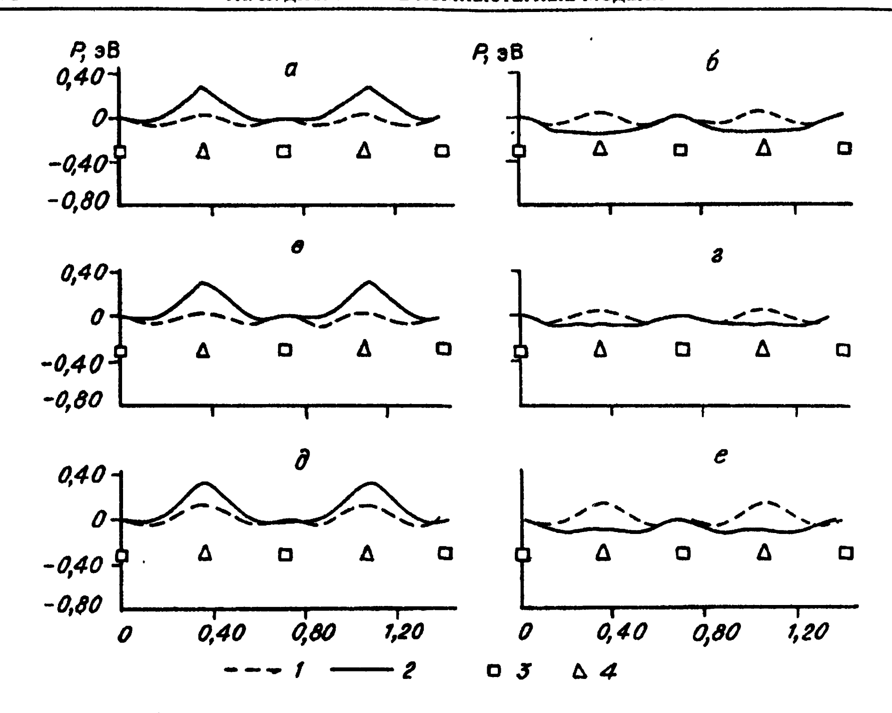


Рис. 15.9. Профили потенциального рельефа вдоль траекторий миграции межузельных атомов.

а — собственный межузельный атом, направление $\langle\bar{1}10\rangle$; *б* — он же, направление $\langle 110\rangle$; *в* — межузельный атом Mg, направление $\langle\bar{1}10\rangle$; *г* — он же, направление $\langle 110\rangle$; *д* — межузельный атом Zn, направление $\langle\bar{1}10\rangle$; *е* — он же, направление $\langle 110\rangle$. Профили: *1* — при $\gamma = 0^\circ$; *2* — при $\gamma > 0^\circ$; междоузлия: *3* — октаэдрические, *4* — тетраэдрические.

Рассчитанные профили потенциального рельефа представлены на рис. 15.9. Анализ полученных результатов, проведенный в работе [40], показал, что в условиях сдвиговой деформации возможна делокализация межузельных атомов. Это следует из того, что при определенных значениях γ на потенциальном рельефе появляются плоские участки, причем в направлении $\langle\bar{1}10\rangle$ — в областях октаэдрических междоузлий, а в направлении $\langle 110\rangle$ — в тетраэдрических. Размер данных участков слабо зависит от направления. В пределах таких плоских участков положение атомов внедрения практически не определено.

Обнаруженный эффект делокализации атомов внедрения может оказывать существенное влияние не только на поведение межузельных атомов в условиях сдвиговых деформаций, но и на реализацию циклического механизма диффузии [41]. Это может привести, в частности, к тому, что межузельный атом покинет зону захвата образовавшейся вакансии. Кроме того, в условиях сдвига появляются некоторые преимущественные направления для диффузии. Межузельные атомы могут двигаться практически без какой-либо активационной энергии в пределах областей делокализации.

Наличие плоских участков профилей потенциального рельефа означает, что при сдвиговой деформации существуют условия, когда система переходит в стохастический режим, т.е. фазовая траектория в 6N-мерном пространстве размывается при достижении некоторого критического значения сдвига. Как правило, стохастический режим поведения системы достигается благодаря большому количеству частиц либо "ошибками округления" при вычислениях. Полученные же результаты свидетельствуют, что переход системы детерминированных частиц в стохастический режим возможен также благодаря изменению симметрии системы при сдвиге.

15.3. Метод клеточных автоматов

15.3.1. Общее описание метода

В последнее время имитационное моделирование получило широкое распространение в различных областях науки в связи с тем, что ряд систем или процессов, получивших название принципиально сложных, невозможно описать в целом, абстрагируясь от детального анализа отдельных элементов системы.

Одним из способов моделирования таких систем является метод клеточных автоматов, сущность которого заключается в следующем: вся система разбивается на ряд дискретных элементов, которые в простейшем случае могут находиться в двух характерных состояниях — возбужденном и рефракторном [42]. Элемент данной системы (триггер) может при внешнем воздействии генерировать стандартный импульс с фронтами нулевой длительности и вернуться в состояние равновесия. Состояние каждого элемента изменяется последовательно шаг за шагом в соответствии с некоторыми локально определенными правилами перехода. В общем виде правило перехода, управляющее клеточными автоматами, можно представить следующим соотношением [43]:

$$\tilde{X}_{ij} = F(X_{ij}, \{X_q\}),$$

где $\tilde{X}'_{ij}$ — текущее значение определенного параметра ячейки сетки; X_{ij} — значение параметра на предыдущем шаге по времени; $\{X_q\}$ — некоторое множество ячеек, соседних с ячейкой i, j.

Оценивая возможности моделей подобного типа, использующих простые динамические правила на уровне элементов, следует отметить, что эксперименты с ними могут выявить новые механизмы, предсказать существование ненаблюдаемых ранее явлений, как, например, это сделано в работах [44, 45].

Метод клеточных автоматов используется для моделирования: процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, распространения фронта реакции в химически активных средах, процесса

накопления микроповреждений при импульсном нагружении, процесса коррозии. Однако возможности этого метода не ограничиваются моделированием перечисленных процессов.

15.3.2. Моделирование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) — один из примеров принципиально сложных процессов. Порошковая смесь в условиях экзотермической реакции вдали от термодинамического равновесия является существенно нелинейной системой и описать ее при помощи традиционных методов весьма непросто. В работе [45] было проведено моделирование процесса СВС методом клеточных автоматов на области, состоящей из элементов, каждый из которых, обладая набором физических параметров, таких как концентрация исходных компонентов, температура, теплофизические параметры исходных веществ и продуктов реакции и др., может находиться в двух состо-

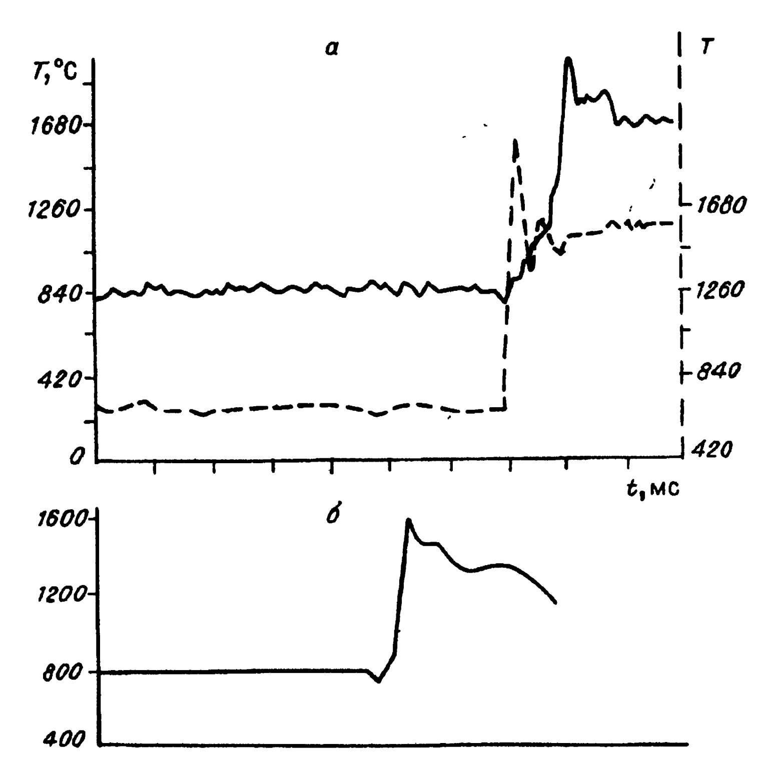


Рис. 15.10. Зависимость температуры в образце от времени при фронтальной реакции СВС Ni_3Al.

а — эксперимент; *б* — расчет.

яниях — порошковый композит (П) и интерметаллид (И). Переход элемента из состояния П в состояние И происходит по достижению им пороговой температуры инициации реакции СВС. Для каждой ячейки решалось уравнение теплопроводности в сеточном представлении.

Рассматривались режимы как фронтального горения, так и теплового взрыва в системах NiAl, TiC с армирующими добавками и без них. Во всех случаях результаты модельных и натурных [46] экспериментов хорошо согласуются (рис. 15.10). Кроме того, при моделировании процесса СВС в гомогенных смесях TiC и NiAl без армирующих элементов наблюдалось формирование неравновесных структур поля температур, вид и время жизни которых обусловливались характером теплоотвода на границах расчетной области [45].

15.3.3. Распространение фронта реакции в порошковых смесях

Непосредственное моделирование экзотермической реакции дает возможность "разыгрывать" конкретные реализации процесса, как это показано выше. Для исследования общих закономерностей движения плоского фронта горения в химически активных порошковых системах может быть использовано аналитическое описание бистабильных сред.

Зависимость изменения температуры от времени для триггерного элемента описывается уравнением

$$du/dt = f(u),$$

правая часть которого имеет характерный вид, показанный на рис. 15.11 [47]. Здесь точка u_1 соответствует начальной температуре среды, u_2 — температуре начала реакции, u_3 — максимальной температуре фронта волны. В общем случае зависимость $f(u)$ может быть представлена в виде

$$f(u) = q/c \cdot \varphi(u), \qquad (15.2)$$

где q — мощность источника химической реакции; c — теплоемкость среды; $\varphi(u)$ — безразмерная определяющая функция.

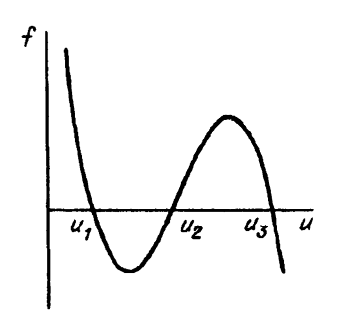


Рис. 15.11. Зависимость скорости изменения температуры бистабильного клеточного автомата от температуры.

Если ограничиться линейным приближением в области стационарных точек, то

$$\varphi(u) = -(u - u_1)(u - u_2)(u - u_3)/(u_1 u_2 u_3). \tag{15.3}$$

В приближении непрерывной среды цепочка бистабильных автоматов описывается реакционно-диффузионным уравнением

$$du/dt = f(u) + D\Delta u, \tag{15.4}$$

где D — коэффициент температуропроводности. Для $f(u)$ вида (15.2)—(15.3) из (15.4) можно получить аналитические выражения для скорости волны горения C_0 и ширины фронта реакции l [47—49]:

$$C_0 = \sqrt{\left\{\frac{q_0}{2c}(1 + \Delta S/S)\frac{D_0}{u_1 u_2 u_3}(1 - y_{\min}/y)(1 - y/y_{\max})^2\right\} \times (u_1 + u_3 - 2u_2)}, \tag{15.5}$$

$$l = 4\sqrt{\frac{2D_0 c u_1 u_2 u_3}{q_0(1 + \Delta S/S)(1 - y_{\min}/y)}}\Big/(u_3 - u_1), \tag{15.6}$$

где y — пористость исходного образца; $y_{\min}$ и $y_{\max}$ — минимальное и максимальное значения пористости, при которых еще наблюдается фронт горения; S — площадь поверхности частиц более тугоплавкого компонента порошковой смеси, реагирующих с окружающей их жидкой промежуточной фазой; ΔS — изменение площади, учитывающее изменение формы частиц и структуры их поверхности; D_0 — температуропроводность беспористой смеси; q_0 — скорость тепловыделения единицы массы порошковой системы с поверхностью S частиц основного компонента.

Соотношения (15.5)—(15.6) позволяют анализировать влияние исходных характеристик образца (пористости, морфологии тугоплавкого компонента, инертных компонентов, уменьшающих u_3, или активаторов, понижающих u_2). Влияние окружения системы может быть учтено введением эффективной величины теплоотвода W, рассматриваемой как подгоночный параметр под экспериментальную зависимость $u_3(u_1)$:

$$u_3 = u_1 + (Q - W)/c,$$

где Q — энергия, выделившаяся в процессе реакции. Результаты расчетов фронтального СВС интерметаллического соединения Ni_3Al (рис. 15.12—15.14) хорошо согласуются с экспериментальными данными, взятыми из [46].

В заключение отметим, что вид функции бистабильного клеточного автомата (15.3) является универсальным для многих разнообразных процессов. При этом интенсивность источника определяется аналогом

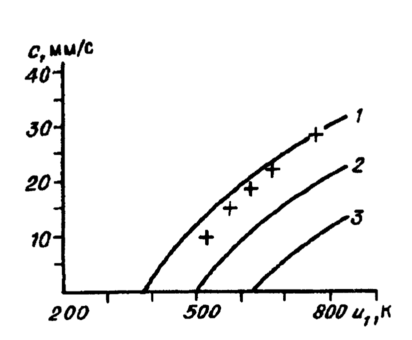


Рис. 15.12. Зависимость скорости фронта от начальной температуры (эффективный коэффициент теплоотвода W/c = 200 К) для составов смеси.

1 – Ni – 13,28 мас.% Al; *2* – Ni – 10,78; *3* – Ni – 8,28 мас.% Al.

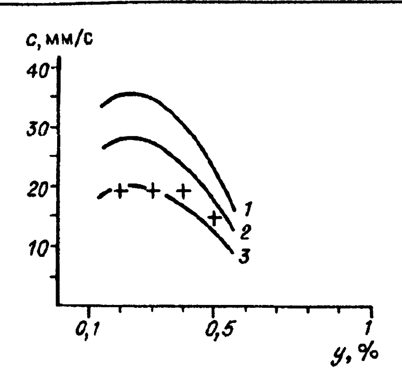


Рис. 15.13. Влияние эффективности теплоотвода на зависимость скорости фронта от исходной пористости.

1 – W/c = 0 К; *2* – 200; *3* – 400 К.

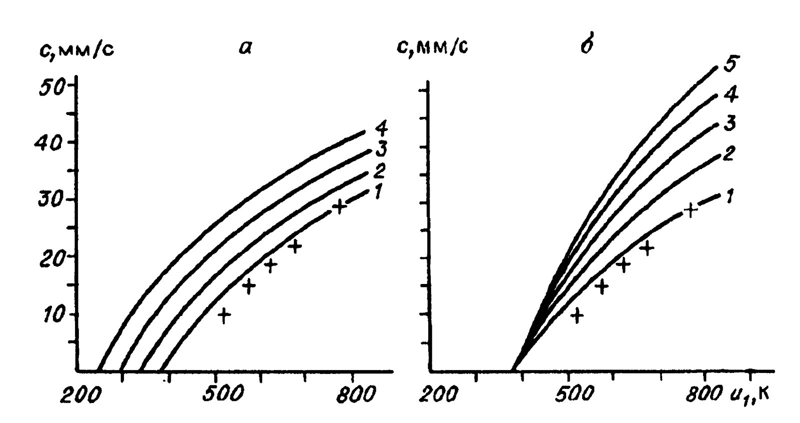


Рис. 15.14. Влияние температуры начала реакции u_2 (*а*) и морфологии частиц Ni (*б*) на зависимость скорости фронта от начальной температуры.

а: *1* – u_2 = 933 К; *2* – 903; *3* – 873; *4* – 843 К; *б*: *1* – $\Delta S/S$ = 0; *2* – 0,5; *3* – 1,0; *4* – 1,5; *5* – 2,0.

скорости тепловыделения, а интенсивность стока — аналогом коэффициента температуропроводности.

15.3.4. Исследование кинетики разрушения

Методом клеточных автоматов можно моделировать процесс накопления микроповреждений в структурно-неоднородных материалах. При описании кинетики процесса разрушения отличительной чертой является введение элементарных носителей процесса разрушения [50—57]. Представим элементарный акт разрушения как возникновение

субмикротрещины в выделенном элементарном микрообъеме. Таким образом, процесс накопления субмикротрещин можно описать как последовательность переходов элементарных микрообъемов из состояния "не разрушен" в состояние "разрушен". Среднее "время жизни" элементарного микрообъема до возникновения в нем субмикротрещины определится из известного кинетического состояния [53, 54]

$$t = t_0 \exp(- (U_0 - g\sigma)/kT), \qquad (15.7)$$

где U_0 — энергия активации разрушения; g — структурно-чувствительный параметр долговечности материала; σ — растягивающее напряжение, действующее на элементарный микрообъем.

Рассмотрим два соседних элементарных микрообъема, находящихся на оси нагружения. Если в одном из них образуется субмикротрещина, то в другом из-за разгрузки произойдет падение напряжений. Как показано в работе А.С. Овчинского с сотрудниками [53], при исследовании трехмерной задачи накопления микроповреждений такой механизм перераспределения напряжений приводит к локализации кластера из микроповреждений в одной плоскости, перпендикулярной оси напряжений. Вследствие этого для описания качественных характеристик процесса достаточно рассмотрения кинетики накопления субмикротрещины в плоскости, перпендикулярной оси напряжений. Поскольку из-за неоднородности микроструктуры для большинства реальных материалов характерен разброс параметров долговечности, необходимо учитывать разброс структурно-чувствительного параметра. В работах [51, 52] структурно-чувствительный параметр распределен по нормальному закону в интервале 0,5—1,5g. Значения напряжений в начальный момент времени одинаковы для всех элементарных микрообъемов.

Так как зарождение субмикротрещины носит термофлуктуационный характер, то среднее время до зарождения субмикротрещины, полученное из соотношения (15.7), является модой нормального распределения "времени жизни" в неразрушенном состоянии для совокупности элементарных микрообъемов, находящихся в одинаковых условиях нагружения и имеющих одинаковые микроструктурные характеристики. При моделировании такой системы для каждого элементарного микрообъема вычислялась вероятность возникновения субмикротрещины на текущий момент времени с учетом его предыстории, т.е. в рассмотрение включалась функция "ресурса работы" каждого элементарного микрообъема.

Полученные в [50—52] результаты численного анализа смены стадий и механизмов накопления согласуются с экспериментальными работами и результатами, в частности смена характера накопления субмикротрещин в материале — с изменением характера разрушения при различных нагрузках [56, 57]. Обнаруженная корреляция числа мод в распределении структурно-чувствительного параметра с характерными размерами кластеров микроповреждений позволяет сделать вывод о том, что в композиционных материалах могут существовать несколько типов зародышевых микротрещин.

15.4. Метод элементной динамики

Характер пластической деформации и разрушения материала в значительной мере определяется его структурой, в частности размерами зерен и свойствами границ зерен, поэтому при моделировании динамики конденсированных сред необходимо учитывать их зернистую структуру. Описание пластической деформации на уровне зерен требует учета вращательных степеней свободы [58, 59].

Изложенное приводит нас к дискретной модели конденсированной среды, в которой зеренная структура задается набором N элементов, обладающих как поступательными, так и вращательными степенями свободы. Конкретная структура конденсированной среды задается исходными положениями и размерами элементов. Поведение такой конденсированной среды зависит от характера взаимодействия элементов, а также граничных и начальных условий. Взаимодействие элементов задается набором соответствующих функций и правилами выбора из данного набора (аналогично тому, как это делается в методе клеточных автоматов). Такой подход, носящий название метода элементной динамики, впервые предложен в работах [60—65].

15.4.1. Формализм

В рамках метода элементной динамики материал представляется набором N элементов, обладающих поступательными и вращательными степенями свободы, т.е. в каждый момент времени координатами центров элементов $\vec{R}^i$, углами разворотов $\vec{Q}^i$, скоростями поступательного движения $\vec{V}^i$ и угловыми скоростями вращения элементов вокруг своего центра масс $\vec{W}^i$. Каждый элемент среды характеризуется массой m^i, тензором момента инерции $\hat{J}^i$ и размерным фактором (диаметром) d^i.

Упругие и пластические свойства частиц, их форма, состояние границ и свойства связующей матрицы эффективно учитываются заданием характера силы парного взаимодействия между элементами. При этом взаимодействуют только элементы, непосредственно находящиеся в контакте. Контактирующие в начальный момент времени элементы в дальнейшем остаются в контакте до тех пор, пока расстояние между их центрами не превысит некоторого заданного критического $R^{ij}_{\max}$. Тогда между элементами происходит разрыв, что интерпретируется как возникновение несплошности (трещины). При сближении двух элементов, не находящихся ранее в контакте, на расстояние, менее некоторого заданного $R^{ij}_{\min}$, происходит "связывание" элементов, и в дальнейшем они уже будут контактирующими. В случае, когда

$$R^{ij}_{\min} < r^{ij} < (d^i + d^j)/2,$$

где r^{ij} — расстояние между центрами i-го и j-го элементов, полагается, что между элементами существует взаимодействие, однако они не

считаются контактирующими, поскольку прекращают взаимодействовать как только $r^{ij} > (d_i + d^j)/2$. Для контактирующих элементов это происходит лишь после того, как $r_{ij} > R^{ij}_{max}$. Таким образом, будут взаимодействовать элементы или нет — определяется их предысторией. В этом смысле данную модель можно назвать реологической.

Исходя из изложенного, уравнения движения элементов записываются в следующем виде:

$$m^i \frac{d^2\vec{R}^i}{dt^2} = \sum_j \vec{F}^{ij}, \qquad \hat{J}^i \frac{d^2\vec{Q}^i}{dt^2} = \sum_j q^{ij}[\vec{n}^{ij} \times \vec{F}^{ij}], \tag{15.8}$$

где $i = 1, ..., N$; $\vec{n}^{ij} = (\vec{R}^j - \vec{R}^i)/r^{ij}$; $q^{ij} = d^i(1 + e^{ij})/2$; e^{ij} — "деформация" i-го элемента со стороны j-го; $\sum_j$ — суммирование проводится так, как описано выше.

Сила $\vec{F}^{ij}$, действующая на i-й элемент со стороны j-го в точке контакта, может быть разложена на две составляющие: направленную по линии, соединяющей центры элементов $(\vec{P}^{ij})$, и перпендикулярно ей $(\vec{f}^{ij})$:

$$\vec{F}^{ij} = -P^{ij}(r^{ij})\vec{n}^{ij} + \vec{f}^{ij}.$$

Для решения уравнения (15.8) необходимо задание начальных и граничных условий, а также вида сил взаимодействия элементов, которые определяются физической природой рассматриваемой задачи.

15.4.2. Моделирование поведения поликристаллов и композитов

Наличие пор, трещин и других дефектов значительно сказывается на прочностных характеристиках материала, поэтому построение моделей, позволяющих изучать его поведение вблизи таких дефектов, представляет значительный интерес. Так, в работах [66, 67] использована дискретная модель квазимолекулярной динамики для изучения роста трещин при растяжении поликристалла с порой. Аналогичная задача рассмотрена на основе метода элементной динамики в работах [60, 61, 65]. Исследовано одноосное растяжение плоского образца, содержащего одну или несколько пор, вдоль оси *oy* со скоростью деформации 10^{-2}. На рис. 15.15 показана исходная структура образца с двумя порами. Элементы условно изображены в виде шестиугольников. Параметры элементов заданы в приведенной системе единиц, когда $d^i = 1$, $m^i = 1$, $J^i = 0{,}125$. Функция притяжения—отталкивания $P^{ij}(r^{ij})$ между элементами имеет вид

$$P^{ij}(r^{ij}) = A^{ij}((r^{ij}/\sigma^{ij})^{-(n+1)} - (r^{ij}/\sigma^{ij})^{-(m+1)}),$$

где $\sigma^{ij} = (d^i + d^j)/2$; $n = 3$, $m = 5$, $A^{ij} = 1$, $R^{ij}_{max} = 1{,}3$.

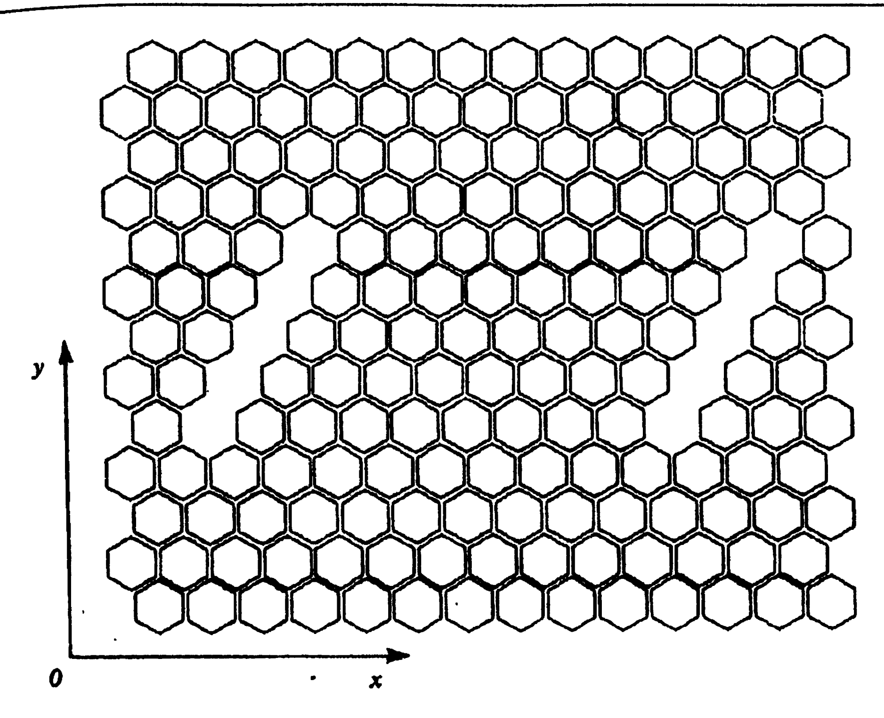


Рис. 15.15. Исходная структура образца с системой пор.

Моделируя композит с пластичной матрицей, f^{ij} задавалось следующим образом:

$$f^{ij} = \begin{cases} -(\eta_1^{ij} w^{ij} + (\eta_2^{ij} w^{ij})^2)\vec{w}^{ij}/w^{ij} & \text{при } w^{ij} \neq 0, \\ 0 & \text{при } w^{ij} = 0, \end{cases} \qquad (15.9)$$

где η_1^{ij}, η_2^{ij} — коэффициенты трения (вязкости); $\vec{w}^{ij}$ — скорость проскальзывания элементов относительно друг друга в точке прикосновения.

Для поликристаллов, как известно [68, 69], при пластической деформации, обусловленной проскальзыванием зернограничных дислокаций, характерна зависимость, выражаемая первым слагаемым в (15.9). Второе слагаемое отражает вязкое поведение материала в области контакта.

Для случая, когда верхний и нижний ряды элементов моделировали жесткие захваты (двигались с постоянной скоростью), а боковые грани были свободными, обнаружено, что еще до начала разрушения в областях, где в последующем разовьются трещины, наблюдается резкое увеличение углов разворота элементов. Это может служить для предсказания места и времени возникновения межзеренных трещин. Вычисления показали, что увеличение коэффициентов

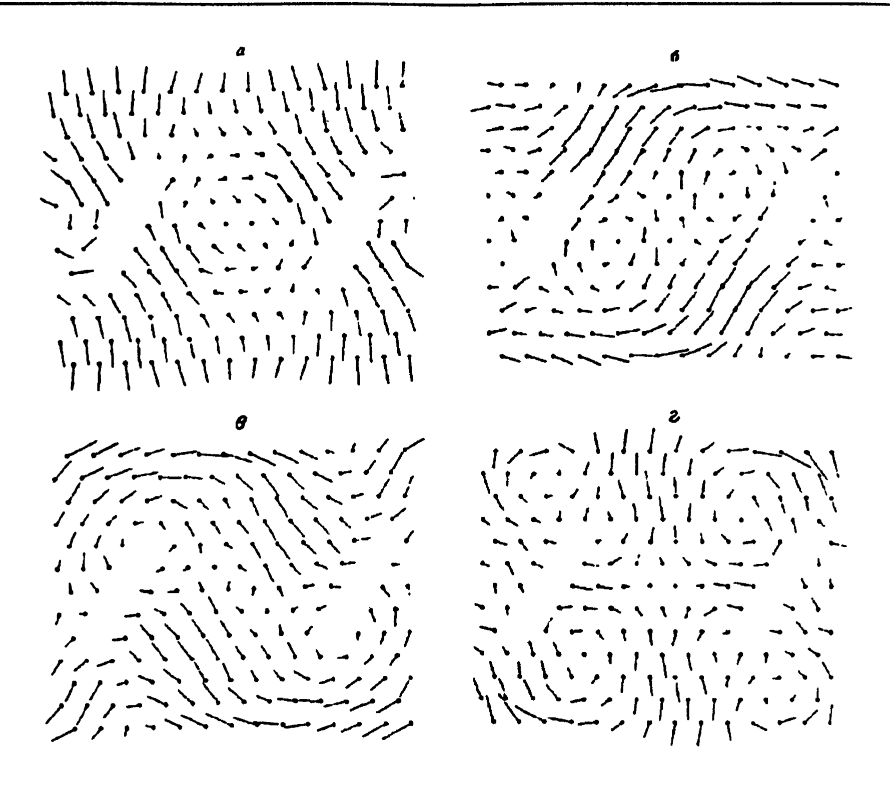


Рис. 15.16. Поле векторов скоростей поступательного движения элементов в различные моменты времени.
а — *t* = 2,5; *б* — 4; *в* — 10; *г* — 14.

трения между элементами (от 0,1 до 1,0) приводит к более раннему возникновению трещин и большим значениям углов разворота элементов.

Совершенно иное поведение отмечается при моделировании верхней и нижней граней не жесткими, а путем задания постоянной растягивающей силы (равной 0,1) на каждый элемент. В данном случае элементы граней могут смещаться относительно друг друга, а грани — изгибаться. При этом нарушается вывод о том, что развороты элементов максимальны в области трещин и предшествуют их росту. Наблюдение за полем скоростей элементов (рис. 15.16) указывает на возникновение и развитие вихрей, которые быстро эволюционизируют, разрастаясь, делясь и сливаясь снова. Характерно, что такая вихревая структура в полях скоростей исчезает по мере роста трещин и нарастания процесса деформации либо при другой геометрии пор. Новый режим пластической деформации отличается тем, что ротационная мода деформации охватывает целую группу зерен, т.е. переходит на новый структурный уровень от одного зерна к конгломерату зерен.

15.4.3. Изучение распространения ударных волн в гранулированных средах

Закономерности распространения волн сжатия в цепочках гранул изучались в работах В.Ф. Нестеренко с сотрудниками [70, 71]. При этом теоретически была предсказана, а впоследствии экспериментально подтверждена солитонная структура фронта. На рис. 15.17, *а* показаны скорости железных сферических гранул (d = 6 мм) вдоль цепочки при моделировании удара поршнем бесконечной массы, движущимся со скоростью 5 м/с. Амплитуда первого пика равна удвоенному значению скорости движения поршня. Амплитуда остальных пиков постепенно затухает, и скорости гранул около поршня равны скорости движения самого поршня. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными.

С целью выявления влияния пластичности на процесс прохождения ударной волны в зернистой среде проведено моделирование цепочки из свинцовых гранул [62]. Как известно, свинец является жесткопластичным материалом. Взаимодействие двух сферических свинцовых гранул бралось из [72] в виде

$$P^{ij} = \begin{cases} \pi d \mathrm{H_b} h^{ij} & \text{при} \quad h^{ij}(t) > h^{ij}(t - dt), \\ 0 & \text{при} \quad h^{ij}(t) < h^{ij}(t - dt), \end{cases}$$

где $h^{ij} = d - r^{ij}$; $\mathrm{H_b} = 4 \cdot 10^7$ Н/м^2 — твердость по Бринелю для Pb; $dt > 0$ — бесконечно малый временной промежуток. Таким образом учитывалось, что всякая деформация гранул происходит необратимо.

Система из 20 свинцовых гранул с диаметром d = 4,75 мм, по которой бьет поршень массой, равной массе 5 гранул со скоростью 1 м/с, экспериментально изучена в работе [71]. Сравнение рассчитанного профиля нагрузки на жесткую стенку, на которую опирается система

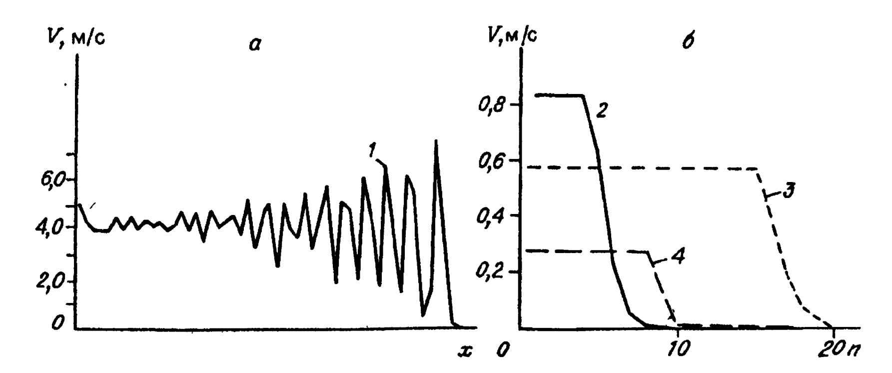


Рис. 15.17. Скорости железных (*а*) и свинцовых (*б*) гранул вдоль цепочки в различные моменты времени.

1 — t = 210 мкс; *2* — 0,2 мс; *3* — 0,7; *4* — 1,5 мс.

гранул, с экспериментально полученной зависимостью дает качественное согласие. Максимальная амплитуда импульса более чем на порядок ниже, чем у упругой системы, а характерная ширина фронта увеличилась от 4,5 до 260 мкс.

Как следует из рис. 15.17, *б*, существенно изменяется и профиль скоростей. Ударный фронт в случае пластичных гранул не имеет солитонного характера. Четко видно, как идет затухание волны по мере ее движения в цепочке. Отраженная волна имеет ту же структуру, что и падающая. Все это удалось наблюдать только благодаря моделированию, поскольку осуществить подобное экспериментально весьма затруднительно.

15.4.4. Моделирование процесса компактирования порошков

Особенности прохождения ударной волны через зернистую среду в значительной степени определяются процессом схлопывания пор. Это играет существенную роль при компактировании порошков, когда порошинки претерпевают значительную пластическую дефомацию. Причем сами порошинки обладают зеренной структурой, учет которой предложен в работах [63, 64]. Полагается, что порошинки состоят из упругих элементов, а их пластичность обеспечивается относительным движением элементов. Это является некоторым приближением, позволяющим тем не менее эффективно учитывать диссипацию энергии на пластическую деформацию, а также возможность дробления порошинок.

Проведено моделирование взрывного компактирования порошка с плотной упаковкой частиц, фрагмент которого приведен на рис. 15.18,*а*. Каждая порошинка составлялась из 150 элементов. Боковые грани характеризовались периодическими граничными условиями. Действие поршня бесконечной массы моделировалось путем задания левому ряду элементов (рис. 15.18, *а*) постоянной скорости $V = 1$, что инициирует волну сжатия. Все используемые величины даются в приведенной системе единиц. Для элементов брались следующие параметры: $d^i = 1$, $m^i = 0{,}01$, $J^i = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$. Взаимодействие элементов определялось как

$$P^{ij}(r^{ij}) = 2a^{ij}D^{ij}(\exp(-2a^{ij}(r^{ij}/\sigma^{ij} - 1)) - \exp(a^{ij}(r^{ij}/\sigma^{ij} - 1)))$$

с параметрами: $a^{ij} = 2{,}5$, $D^{ij} = 0{,}1$; $\vec{f}^{ij}$ выбрано в виде (15.9) с коэффициентами $\eta_1^{ij} = 0$, $\eta_2^{ij} = 0{,}001$. В начальный момент времени скорости всех элементов и углы разворота полагались равными нулю. Уравнения (15.8) интегрировались с временным шагом $dt = 0{,}01$.

На рис. 15.18, *б* приведена структура рассматриваемого фрагмента в момент времени $t = 3{,}8$. Из сравнения с рис. 15.18, *а* видно, что поры между частицами порошка затекают. Так, если в начальный момент

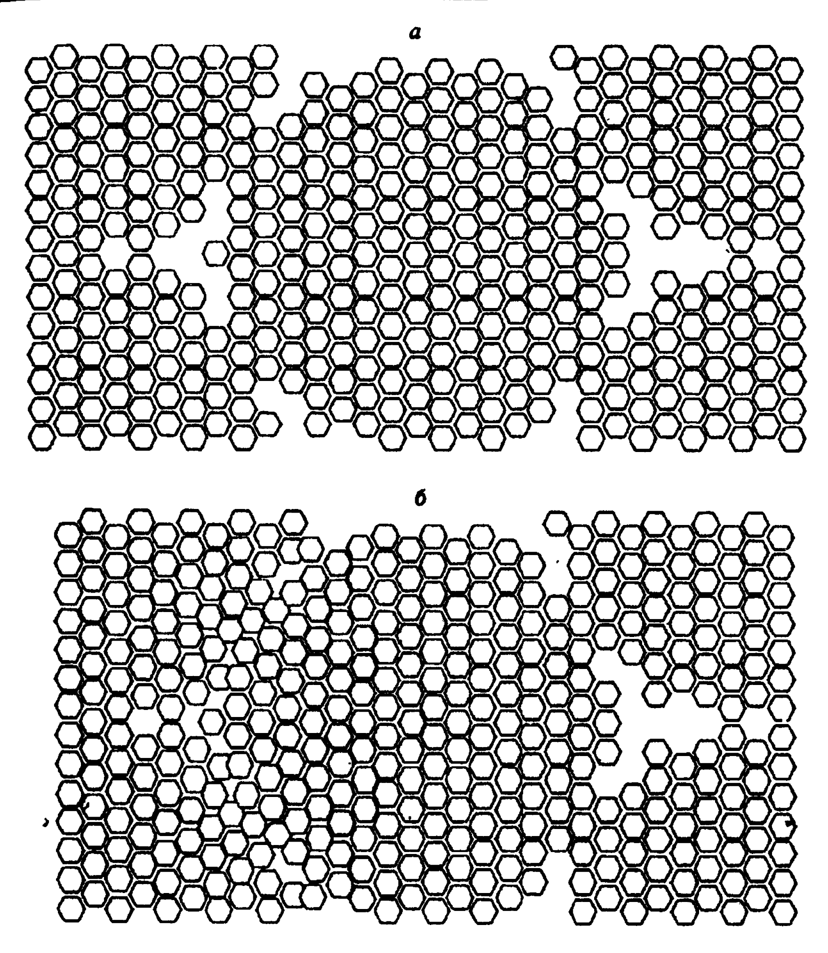


Рис. 15.18. Структура рассматриваемого фрагмента в моменты времени.
а – t = 0; *б* – 3,8.

времени пористость составляла 0,1, то к моменту $t = 4$ она уменьшилась до 0,04.

Изучение траекторий движения центров элементов показало, что схлопывание пор происходит за счет неоднородного движения элементов. При этом наблюдаются эффекты локализации деформации. Максимальные относительные смещения элементов отмечались в основном в приповерхностных областях порошинок, что соответствовало экспериментальным наблюдениям [70]. Характерно, что в этих же зонах отмечен интенсивный поворот элементов (рис. 15.19). Анализ смещений, скоростей и углов поворота для элементов позволяет установить, что затекание пор на начальном этапе проходит за счет неоднородного смещения элементов и изменения формы порошинок. Причем

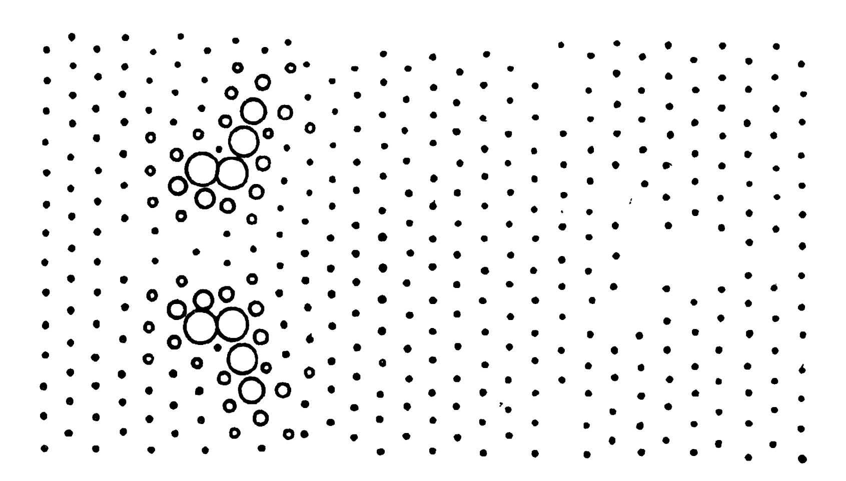


Рис. 15.19. Повороты элементов вокруг своих центров (изображены в виде окружностей, радиусы которых пропорциональны значению углов поворотов в момент времени $t = 3{,}4$).

пластическая деформация локализуется в поверхностных слоях порошинок, в отличие от упругой деформации, которая распределена по всей порошинке. Следующие этапы связаны с пластической деформацией внутри самих элементов.

Глава 16

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

16.1. Основные положения

За последнее время накоплен обширный материал по поведению и свойствам твердых тел в полях сильных внешних воздействий, не укладывающийся в рамки традиционных представлений. Здесь прежде всего необходимо отметить аномально высокую активность ультрадисперсных систем, аморфизацию поверхности при ионной имплантации, аномальный массоперенос при экстремальных условиях нагружения, гидродинамический характер течения твердых тел, нелинейное поведение кристалла и т.д. Существующие теоретические представления не позволяют адекватно описывать наблюдающиеся при этом явления. Последнее связано с тем, что при изучении возбужденного состояния кристалла за исходные принимаются обычно характеристики его основного состояния. Такой подход позволяет рассматривать только те изменения в системе, при которых число ее степеней свободы не меняется при возбуждении, т.е. случай слабого возбуждения вблизи равновесия и полного порядка.

В условиях сильного возбуждения состояние системы меняется кардиально, в частности могут появляться принципиально новые структурные состояния и связанные с ними степени свободы. Следовательно, основное состояние уже не может быть использовано при описании сильно возбужденного кристалла. В этом случае в качестве исходного необходимо исследовать само возбужденное состояние, а переход в равновесие рассматривать как нарушение непрерывной симметрии этого состояния с конденсацией соответствующих голдстоуновских мод. В рамках такого подхода конденсация фононов переводит сильновозбужденную систему в равновесное кристаллическое состояние с образованием дальнего порядка смещений, конденсация концентрационных возбуждений определяет образование дальнего порядка плотности атомов, а различные конфигурационные возбуждения обусловливают разновидности ближнего порядка, аморфное состояние при закалке и т.д. По существу, указанные явления соответствуют установлению порядка в системе со спонтанным нарушением симметрии, а динамические возбуждения в каждом случае определяют голдстоуновскую моду.

Чтобы подчеркнуть особенности поведения кристалла в условиях сильных внешних воздействий, возникающие при этом состояния были названы в работе [1] сильновозбужденными (high excited states). Заметим, что имелась в виду не величина энергии возбуждения (порядка kT), а то, что в отличие от основного состояние кристалла вдали от

равновесия становится вырожденным относительно всевозможных атомных конфигураций и характеризуется появлением дополнительных степеней свободы. Возникают смещения атомов от равновесных положений в идеальном кристалле, связанные не с колебаниями решетки, а обусловленные возникновением динамических конфигурационных или концентрационных возбуждений.

Структурно кристалл в таком состоянии представляет совокупность кластеров с различным типом ближнего порядка, не характерным для основного состояния. Причиной их возникновения является дополнительное химическое взаимодействие между атомами, вызванное перераспределением электронной плотности вследствие внешних воздействий.

Вопросы взаимосвязи электронных и колебательных возбуждений с конфигурационными, а также влияние последних на структурные превращения в сплавах рассматривались в [1]. За прошедший после выхода указанной работы период концепция динамических концентрационных возбуждений была применена к описанию свойств аморфных металлов и сплавов. Разработаны также методы расчета энергий взаимодействия атомов, зависящих от структуры кристаллической решетки, что позволяет вычислять энергию различных конфигураций атомов и определять структуру и свойства кристалла при различных условиях нагружения. Некоторые результаты этих исследований изложены ниже.

16.2. Динамические концентрационные возбуждения в аморфных металлах и сплавах*

Аморфные металлические системы (АМС) обладают уникальным комплексом физических и механических свойств, имеющих большое практическое значение. Эти материалы представляют также и чисто научный интерес как системы, не обладающие периодичностью и демонстрирующие металлические свойства вплоть до самых низких температур.

Одной из проблем физики аморфного состояния является описание особенностей структурного состояния АМС и связанных с ними низкотемпературных аномалий кинетических и тепловых свойств указанных материалов.

В динамическом структурном факторе АМС $S(\mathrm{q}, \omega)$ в области низких энергий обнаружен вклад, исчезающий после кристаллизации [2], что свидетельствует о его нефононной природе. В аморфных диэлектриках исследователи связывают этот вклад с двухуровневыми системами [3, 4] или мягкими атомными конфигурациями [5]. Для аморфных металлов вопрос о природе вклада все еще открыт. Однако низкотемпературные аномалии электронных свойств, такие как минимум электросопротивления $\rho(T)$, "колено" в температурной зависимости термоЭДС $S(T)$ и "плато" в теплопроводности $k(T)$, свя-

*Раздел 16.2 написан В.Е. Егорушкиным и Н.В. Мельниковой.

зываются именно с этим вкладом в $S(\mathbf{q}, \omega)$. В настоящее время, видимо, не существует общепринятой теории, позволяющей исходя из единых физических посылок описать весь комплекс аномальных свойств АМС. Например, в рамках модели Займана—Фабера или метода функций Грина [2] удается объяснить особенности либо $\rho(T)$, либо $S(T)$ для высокорезистивных систем. Модели двухуровневых систем и мягких атомных конфигураций дают описание плато в $k(T)$ и линейного члена в температурной зависимости теплоемкости [2]. В рамках модели электрон-электронного взаимодействия (ЭЭВ) [6], которая была предложена для металлов с хаотической примесью, вскрыты причины появления минимума в электросопротивлении, подобного обнаруженному в АМС, и минимума в электронной плотности состояний на уровне Ферми. Однако ясно, что применение теории ЭЭВ к АМС в оригинальном виде некорректно, так как в аморфных металлах электроны испытывают рассеяние не на точечной примеси, а на структурных образованиях типа ближнего порядка.

На наш взгляд, проблему описания комплекса аномальных электронных свойств АМС в рамках одной физической модели удалось решить частично в работах [7—9], где авторы попытались учесть особенности структурного состояния АМС, связанные с наличием динамического ближнего порядка, и их влияние на электрон-электронное рассеяние в АМС. В рамках концепции динамических концентрационных возбуждений (ДКВ) проведен расчет $\rho(T)$ [7] и показано, что при низких температурах в температурной зависимости сопротивления появляется минимум, связанный с конкуренцией двух механизмов: неупругого электрон-электронного рассеяния, перенормированного многократным упругим рассеянием электронов на ДКВ, и рассеяния электронов на фононах.

Результаты расчета низкотемпературных термоЭДС и теплопроводности, проведенного в рамках концепции ДКВ, изложены в статьях [8] и [9]. В работе [10] предложена микроскопическая теория структурной релаксации в АМС, связывающая специфическую атомную динамику в этих материалах, которой соответствуют ДКВ, с особенностями их электронной структуры.

Ниже мы предлагаем подробное квантово-механическое описание ДКВ и их теплоемкости, а также приводим основные результаты теории аномального электронного переноса в АМС.

16.2.1. Элементарные возбуждения в аморфных металлических системах

Известно, что АМС характеризуются реализацией в их структуре различных типов ближнего порядка и структурной релаксацией. Это позволяет говорить о динамическом ближнем порядке в АМС. Случайное положение иона в таких системах представляется следующим образом [9]:

$$\mathbf{R}_1^N = \mathbf{R}_{01}^N + \mathbf{u}_1^N + \xi_1^N.$$

Здесь $\mathbf{R}_{0l}^N$ — равновесное положение иона (узел "решетки" N-го кластера); $\mathbf{u}_l^N$ — температурные динамические смещения иона относительно $\mathbf{R}_{0l}^N$ и $\xi_l^N = \mathcal{R}_l \delta C(\mathbf{R}_l^N, t)$ — смещения, обусловленные микроскопическими флуктуациями концентрации $\delta C(\mathbf{R}_l^N, t) = C(\mathbf{R}_l^N, t) - C$, где C — макроскопическая концентрация одного из компонентов аморфного сплава, а микроскопическая концентрация определяется следующим образом: $C(\mathbf{R}_l^N, t) = 1$, если атом сорта A находится в точке $\mathbf{R}_l^N$ в момент времени t, и $C(\mathbf{R}_l^N, t) = 0$, если там находится атом сорта B в тот же момент времени.

Вектор $\mathcal{R}_l$ описывает статическую компоненту смещения (амплитуду), связанного с образованием новой химической связи при перестройке некоего ближнего порядка, нехарактерного для структуры, задаваемой конфигурацией $\{\mathbf{R}_{0l}\}$.

Если предположить, что при низких температурах, когда АМС проявляют себя неожиданным образом, фононные моды "заморожены", то $\mathbf{R}_l^N = \mathbf{R}_{0l}^N + \xi_l^N$. Следовательно, гамильтониан такой электрон-ионной системы можно записать в виде [9]

$$H = H_i(\mathbf{R}) + H_e(\mathbf{r}) + H_{e-i}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \tag{16.1}$$

где

$$H_i(\mathbf{R}) = \sum_l \frac{\mathrm{M}_l \mathcal{R}_l^2}{2}(\partial \delta C_l / \partial t)^2 + \frac{1}{2}\sum_{l,l'} W(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})\delta C_l \delta C_{l'} \tag{16.2}$$

есть ионный гамильтониан; M_l — масса иона, расположенного в точке $\mathbf{R}_l^N$. Из (16.2) следует, что множитель $\mathrm{M}_l \mathcal{R}_l^2$ в выражении для кинетической энергии ионов представляет некоторый момент инерции. Тогда $\partial \delta C_l / \partial T$ можно, видимо, считать угловой скоростью. Следовательно, движение ионов, связанное с микроскопическими флуктуациями концентрации, носит "вращательный" характер с перемещением, много меньше межатомного расстояния. Это позволяет нам воспользоваться гармоническим приближением для потенциальной энергии ионов:

$$W(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}) = \left. \frac{\partial^2 U(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})}{\partial(\delta C_l)\partial(\delta C_{l'})} \right|_{\delta C \to 0},$$

где $U(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})$ — потенциальная энергия парного взаимодействия.

Электронный гамильтониан в (16.1) имеет вид

$$H_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i V^{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}_i), \tag{16.3}$$

где $\mathbf{p}_i$ и m — импульс и масса электрона соответственно; $V^{\mathrm{eff}}(\mathbf{r})$ — одночастичный эффективный потенциал, действующий на электрон в точке $\mathbf{r}$.

Наконец, последний член в уравнении (16.1) описывает взаимодействие электронов, участвующих в изменении химической связи, с самими ионами:

$$H_{e-i} = \sum_{l,i} \delta C_l \left[\frac{\partial V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l)}{\partial(\delta C_l)} \right]_{\delta C \to 0} \tag{16.4}$$

Подобное взаимодействие определяет изменение энергии n электронов в N-м кластере при смещении иона из $\mathbf{R}_{0l}^N$ в $\mathbf{R}_l^N$.

Классическое уравнение движения ионов, связанное с ξ_l, записывается следующим образом [9]:

$$\mathrm{M}_l \mathcal{R}_l \delta \ddot{C}_l = \sum_{l'} W(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}) \delta C_{l'}. \tag{16.5}$$

Его решение может быть найдено в одномодовом приближении — для кластера с данным типом ближнего порядка, характеризуемым вектором "сверхрешетки" $\mathbf{k}_s$ и параметром ближнего порядка $\alpha_l = (P(\mathbf{R}_l) - C^2)/C(1 - C)$, где $P(\mathbf{R}_l)$ — вероятность нахождения атомов одного сорта на расстоянии $\mathbf{R}_l$

$$\delta C_l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C(1 - C)}{N}} \cdot \alpha_l \{ b_{\mathbf{k}_s} \cdot e^{i(\mathbf{k}_s \mathbf{R}_l^N - \omega(\mathbf{k}_s) t)} + \text{к.с.} \}. \tag{16.6}$$

Тогда из (16.5) имеем

$$\mathrm{M}_l \mathcal{R}_l^2 \alpha_l^{1/2} \omega_s^2(\mathbf{k}) = \sum_{l'} W(\mathbf{R}_l^N - \mathbf{R}_{l'}^N) \alpha_{l'}^{1/2} e^{i\mathbf{k}_s(\mathbf{R}_l^N - \mathbf{R}_{l'}^N)} \tag{16.7}$$

и, введя динамическую матрицу

$$D_l(\mathbf{k}_s) = \sum_{l'} W(\mathbf{R}_l^N - \mathbf{R}_{l'}^N) \alpha_{l'}^{1/2} \exp\left(i\mathbf{k}_s(\mathbf{R}_i^N - \mathbf{R}_{i'}^N)\right),$$

получим следующее секулярное уравнение:

$$\| \mathrm{M}_l \mathcal{R}_l^2 \omega_s(\mathbf{k}) \alpha_l^{1/2} - D_l(\mathbf{k}_s) \| = 0, \tag{16.8}$$

которое позволяет искать закон дисперсии для $\omega_s(\mathbf{k})$, если известен вид потенциальной энергии парного взаимодействия.

Отметим, что в отличие от классического определения динамической матрицы в кристаллах, в случае АМС в нее входит параметр ближнего порядка α_l.

Для того чтобы перейти к квантовому описанию исследуемой ионной динамики, введем полевые операторы рождения и уничтожения Φ^+ и Φ, связанные с обобщенной координатой $\mathbf{Q}$ и обобщенным

импульсом $\mathbf{P}(\mathbf{Q}_l = \mathrm{M}_l\mathcal{R}_l\delta C_l$ и $\mathbf{P}_l = \dot{\mathbf{Q}}_l = \mathrm{M}_l\mathcal{R}_l\delta\dot{C}_l)$ каноническим преобразованием

$$\mathbf{Q}_l = \frac{\mathrm{M}_l\mathcal{R}_l}{2}\sqrt{C(1-C)\alpha_l}\,(\Phi_l^+ + \Phi_l),$$

$$\mathbf{P}_i = -\frac{i}{\mathrm{M}_l\mathcal{R}_l\sqrt{C(1-C)\alpha_l}}\,(\Phi_l^+ + \Phi_l),$$

где $[\mathbf{Q}, \mathbf{Q}] = [\mathbf{P}, \mathbf{P}] = 0$, $[\mathbf{Q}, \mathbf{P}] = i\hbar$ и $[\Phi_l^+, \Phi_l] = 1$.
Тогда мы имеем

$$\delta C(\mathbf{R}_l, t) = \frac{1}{2}\sqrt{C(1-C)\alpha_l}\;[\Phi_l^+ + \Phi_l],$$

и ионный гамильтониан примет вид

$$H_i = \sum_l \mathcal{A}_l\Phi_l^+\Phi_l + \sum_{ll'} \mathcal{M}_{ll'}[\Phi_l^+\Phi_{l'} + \Phi_l^+\Phi_{l'}^+ + \Phi_l\Phi_{l'}], \tag{16.9}$$

где $\mathcal{A}_l = -\dfrac{1}{C(1-C)\mathrm{M}_l^3\mathcal{R}_l^2\alpha_l}$, $\mathcal{M}_{ll'} = \dfrac{C(1-C)}{4}W(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})\alpha_l\alpha_{l'}$.

С помощью унитарного преобразования

$$\Phi_l = N^{-1/2}\sum_{\mathbf{k}}[u(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_l}b_{\mathbf{k}} + v(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_l}b_{\mathbf{k}}^+]$$

перейдем к новым Бозе-операторам $b_{\mathbf{k}}$ и $b_{\mathbf{k}}^+$, удовлетворяющим коммутационным соотношениям $[b_{\mathbf{k}}^+, b_{\mathbf{k}'}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$.

В результате ионный гамильтониан [9] записывается следующим образом:

$$H_i = -\sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})u(\mathbf{k})u^*(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})b_{\mathbf{k}}^+b_{\mathbf{k}}$$

при условии, что

$$[\mathcal{A}_l - E(\mathbf{k})]\,u(\mathbf{k}) + \mathcal{M}_l(\mathbf{k})[u(\mathbf{k}) + v(\mathbf{k})] = 0,$$

$$[\mathcal{A}_l + E(\mathbf{k})]\,v(\mathbf{k}) + \mathcal{M}_l(\mathbf{k})[u(\mathbf{k}) + v(\mathbf{k})] = 0,$$

где $\mathcal{M}_l(\mathbf{k}) = \sum_{l'}\mathcal{M}_{ll'}\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})]$.

Первый член в диагонализованном ионном гамильтониане описывает состояние вакуума, когда нет возбуждений, связанных с динамическим ближним порядком. Второй член представляет собой гамильтониан динамических концентрационных возбуждений:

$$H_{DCE} = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})b_{\mathbf{k}}^+b_{\mathbf{k}},$$

$$E(\mathbf{k}) = \sum_l E_l(\mathbf{k}) = \sum_l [\mathcal{A}_l^2 + 2\mathcal{A}_l\mathcal{M}_l(\mathbf{k})]^{1/2}. \tag{16.10}$$

Функция $E_l(\mathbf{k})$ характеризует энергетический спектр ДКВ, т.е. зависимость энергии ДКВ от квазиимпульса в каждой энергетической зоне, соответствующей данному типу ближнего порядка α_l.

Следует отметить, что электронный энергетический спектр АМС также характеризуется наличием зон, соответствующих различным α_1 (так называемые флуктуационные зоны), которые поддерживают стационарность ближнеупорядоченных образований. Процесс структурной релаксации в АМС состоит в конфигурационной перестройке нетипичных ближнеупорядоченных образований, сопровождаемой релаксацией флуктуационных состояний с образованием новых химических связей [10, 11].

При низких температурах такой механизм структурной релаксации приводит к локальному атомному упорядочению. Релаксация флуктуационных зон происходит либо в более низкоэнергетические флуктуационные состояния, либо прямо в зону кристаллической фазы, к которой релаксирует АМС, при этом выделяются кванты ДКВ. Как показано в работе [10], подобное кооперативное атомное движение носит бездиффузионный характер и практически не имеет энергетических барьеров.

Таким образом, описанные возбуждения электрон-ионной системы, ответственные за кооперативную бездиффузионную перестройку локальных атомных конфигураций, соответствуют специфическому движению ионов в структурно-релаксирующих кластерах в АМС.

Амплитуду такого движения можно оценить из условия незатухания ДКВ $|\mathscr{A}_l| \geqslant 2\mathscr{M}_l(\mathbf{k})$. Тогда с учетом (16.10) и (16.6) имеем

$$\mathbf{R}_l^2 \leqslant \left\{ \frac{2\mathbf{k}_s^2 \delta C_l}{C^2(1 - C)^2 \mathbf{M}_l^3 \alpha_l^2} \left[\sum_{l'} \frac{d^2 U(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})}{d\mathbf{R}_l d\mathbf{R}_{l'}} \frac{\alpha_{l'}}{\delta C_{l'}} e^{i\mathbf{k}_s(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} \right]^{-1} \right\}_{\delta C \to 0} .$$

Отсюда видно, что при $\delta C \to 0$ $\mathscr{R}_l \to 0$, т.е. амплитуда описанного движения действительно много меньше межатомных расстояний.

16.2.2. Низкотемпературная теплоемкость динамических концентрационных возбуждений

Известно, что при низких температурах наиболее существенную роль в формировании физических свойств аморфных металлов играют квазичастицы с малыми энергиями [2]. Для низкоэнергетических ДКВ выполняется условие $|\mathscr{A}_l| \gtrsim 2\mathscr{M}_l(\mathbf{k})$ и, поскольку ДКВ относятся к элементарным возбуждениям бозевского типа, для которых в области низких энергий характерен акустический закон дисперсии, можно предположить, что при выполнении указанного условия зависимость энергии ДКВ от квазиимпульса имеет вид

$$E_l(\mathbf{k}) \approx u_l \mathbf{k},$$

где u_l — скорость звука в кластере, характеризуемом ближним порядком α_l.

Полная энергия ДКВ в этом случае должна быть усреднена по u_l:

$$E_{DCE} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{q_0} \int_0^{v} \frac{uq^3 dq}{\hbar uq/kT} P(u) \frac{du}{v}, \tag{16.11}$$

где $q_0 = \omega_0 / u_s$ (ω_0 — граничная частота ДКВ, u_s — средняя скорость звука в АМС); $P(u)$ — вероятностное распределение скорости звука в аморфном образце; v — интервал случайного изменения u.

Из (16.11) следует, что теплоемкость низкоэнергетических ДКВ

$$C_{DCE} = (\partial E_{DCE} / \partial T)$$

в предположении, что $P(u) = P_0 + P_1 u + P_2 u^2 + \ldots$, где $P_0 = \text{const} \neq \neq 0$ и остальные члены разложения $P(u)$ малы, равна

$$C_{DCE}(T) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^2} \frac{\omega_0^2}{u_s^3} P_0 k_B^2 T. \tag{16.12}$$

Таким образом, теплоемкость динамических концентрационных возбуждений при низких температурах $T \ll \omega_0$ характеризуется линейной температурной зависимостью, что и наблюдается экспериментально [2].

16.2.3. Теория электронного переноса в АМС

Как уже отмечалось выше, экспериментально установлено, что природа низкотемпературных аномальных кинетических свойств АМС связана с специфической для этих материалов атомной динамикой [2]. В представленной модели атомная динамика описывается низкочастотными ДКВ, для которых выполняется условие $|\mathcal{A}_l| \gtrsim 2\mathcal{M}_l(\mathbf{k})$.

Исследование электронного переноса удобно проводить в терминах температурных функций Грина [12]. Температурная функция Грина ДКВ, рассчитанная в [7], имеет вид

$$D(\mathbf{k}, \omega_c) = -\frac{C(1-C)}{2\rho_0} |\mu| \frac{\Delta^2(\mathbf{k})}{\omega_c^2 + E^2(\mathbf{k})}, \tag{16.13}$$

где ρ_0 — атомная плотность АМС; μ, $\mathbf{k}$, ω_c — химический потенциал, квазиимпульс и энергия ДКВ соответственно. Далее,

$$\Delta(\mathbf{k}) = \left(\frac{C(1-C)}{2} \right)^{1/2} [V_A(\mathbf{k}) - V_B(\mathbf{k})],$$

где $V_{A(B)}(\mathbf{k})$ — фурье-образ ионного потенциала $V_{A(B)}(\mathbf{R})$, действующего на электрон в точке $\mathbf{R}$. Наконец, $E(\mathbf{k})$ определена выше.

Электронная температурная функция Грина в АМС определяется уравнением Дайсона

$$G(\varepsilon_n, \mathrm{p}) = G_0(\varepsilon_n, \mathrm{p}) + \delta G(\varepsilon_n, \mathrm{p}),$$

где

$$G_0(\varepsilon_n, \mathrm{p}) = -\left[i\varepsilon_n - \xi(\mathrm{p}) + \frac{i}{2\tau}\,\mathrm{sign}\varepsilon_n\right]^{-1} \qquad (16.14)$$

и

$$\tau^{-1} \approx \int |g(\mathrm{p}-\mathrm{p}')|^2 \delta C(\mathrm{p})\delta C(\mathrm{p}')\,\frac{d^3\mathrm{p}'/(2\pi^3)}{i\varepsilon_n - \xi(\mathrm{p}') + i\,\delta\mathrm{sign}\,(|\mathrm{p}'| - \mathrm{p}_F)}.$$

Здесь $\xi(\mathrm{p}) = \mathrm{p}^2/2m - \mu_0$; p, ε_n и μ_0 — импульс, энергия и химический потенциал электронов с массой m; τ — время релаксации по импульсу.

Поправка к электронной функции Грина от интерференции неупругого электрон-электронного рассеяния и многократного упругого рассеяния электронов на ДКВ рассчитывается следующим образом:

$$\delta G(\varepsilon_n, \mathrm{p}) = G_0^2(\varepsilon_n, \mathrm{p})\sum\nolimits_{ee}(\varepsilon_n, \mathrm{p}),$$

где $\sum_{ee}(\varepsilon_n, \mathrm{p})$ — собственно энергетическая часть с эффективной вершинной функцией, перенормированной многократным рассеянием электронов на ДКВ [8, 9].

Рассеяние электронов на структурных образованиях ближнего порядка считается слабым в смысле условия $\mathrm{p_F}l \ll 1$, где $\mathrm{p_F}$ — импульс Ферми и l — длина свободного пробега электрона по импульсу. В то же время предполагается, что τ не очень велико, так что за характерное время межэлектронного взаимодействия электрон испытывает многократное квазиупругое рассеяние на ДКВ. Это означает, что должны выполняться еще два условия: $ql \ll 1$ и $\omega_m\tau \ll 1$, где q и ω_m — переданные импульс и энергия неупругого рассеяния.

Расчет эффективной вершины межэлектронного взаимодействия показал [7], что

$$\gamma(\omega_m, \mathrm{q}, \varepsilon_n) = \Theta(\varepsilon_n)\Theta(\varepsilon_n + \omega_m) + \Theta(-\varepsilon_n)\Theta(-\varepsilon_n - \omega_m) +$$
$$+ \frac{\tau^{-1}\Theta(\varepsilon_n)\Theta(-\varepsilon_n - \omega_m)}{-\omega_m + D\mathrm{q}^2 + i\dfrac{T}{T_0}\omega_m} + \frac{\tau^{-1}\Theta(-\varepsilon_n)\Theta(\varepsilon_n + \omega_m)}{\omega_m + D\mathrm{q}^2 - i\dfrac{T}{T_0}\omega_m}, \qquad (16.15)$$

где $\Theta(x)$ — ступенчатая функция; $D = v_\mathrm{F}^2\tau/3$ — коэффициент электронной диффузии и v_F — скорость Ферми.

Диэлектрическая проницаемость [7] при тех же ограничениях на импульс, длину свободного пробега и время релаксации по импульсу

имеет вид

$$\varepsilon(\omega_m, \mathrm{q}) = 1 + \frac{D\varkappa^2\Theta(\omega_m)}{\omega_m + D\mathrm{q}^2 - i\dfrac{T}{T_0}\omega_m} + \frac{D\varkappa^2\Theta(-\omega_m)}{-\omega_m + D\mathrm{q}^2 + i\dfrac{T}{T_0}\omega_m}, \quad (16.16)$$

где $\varkappa^2 = 4\pi e^2\nu_0$, ν_0 — затравочная плотность электронных состояний на уровне Ферми; T_0 — характерная для аморфных сплавов температура, разделяющая температурные области сильного и слабого рассеяний на ДКВ [8, 9]:

$$T_0 = \frac{(2\pi\hbar)^3\mu_0^{1/2}\rho_0^2\omega_0}{C^2(1-C)^2(\Delta E)^2(2m)^{3/2}\varkappa^3}.$$

Характерная температура аморфных сплавов может быть оценена следующим образом: граничная частота ДКВ $\omega_0 \cong v_s k$ (в АМС скорость звука $v_s \approx 10^5$ см/с и $k \approx 10^8$ см$^{-1}$), тогда мы имеем $\omega_0 \approx 10^{13}$ с$^{-1}$ $\approx$ $\approx 10^{-14}$ эрг ≈ 100 К. Далее, для металлических стекол $\rho_0 \approx 10^{20}$ см$^{-3}$, $|\Delta E| \approx 0{,}01$ Rd, $\mu_0 \approx 10^{-12}$ эрг, $\tau \approx 10^{-14}$ с, $\varkappa \approx 10^8$ см$^{-1}$, наконец, $m \approx 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ г и, например, $C = 0{,}5$. Тогда мы имеем $T_0 \approx 5$ К.

Следует отметить, что уравнения (16.13)—(16.16) позволяют полностью описать влияние собственного структурного состояния АМС на электрон-электронное взаимодействие в этих системах. Рассмотрим теперь, каковы же последствия электронного рассеяния на ДКВ для электронных транспортных свойств АМС.

1. Вклад в температурную зависимость электропроводности, рассчитанный с учетом интерференции неупругого ЭЭВ и многократного упругого рассеяния на динамическом ближнем порядке [7], имеет вид

$$\frac{\delta\sigma(T)}{\sigma} \approx \frac{2{,}5 \cdot 2^{1/2}}{6} \cdot \frac{T^{1/2}}{\nu_0 D^{3/2}}\left[1 + \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right]^{-1/4}. \quad (16.17)$$

Как вытекает из (16.17), при $T \ll T_0$ $\delta\sigma(T)/\sigma \sim T^{1/2}$, а при $T \gg T_0$ $\delta\sigma(T)/\sigma = \mathrm{const}$. Следует учесть, что при $T > 10\,T_0$ фононный механизм рассеяния становится существенным и $\sigma(T)$ должна убывать с ростом T. Таким образом, в $\rho(T)$ должен появиться минимум при $T \approx 10T_0$.

2. Вклад в теплопроводность, рассчитанный в [9] в тех же приближениях, что и $\delta\sigma(T)/\sigma$, также характеризуется разными температурными зависимостями:

при $T \ll T_0$

$$\delta k(T) \approx \frac{5\sqrt{2}T^{3/2}}{36\pi^2 D^{1/2}}\left[1 + \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right]^{-1/4}\Gamma(5/2)\xi(5/2), \quad (16.18)$$

в области промежуточных температур $T_0 \lesssim T \lesssim 10T_0$

$$\delta k(T) \approx \frac{1,83 \cdot 2^{5/2}\pi\varkappa^2 D^{1/2}}{24}\Gamma(1/2)T^{1/2} \tag{16.19}$$

и, наконец, при $T \gg T_0$

$$\delta k(T) \approx \frac{1,83\pi\varkappa^2 D^{1/2}}{12}\Gamma(1/2)T_0^{3/2}T^{-1}. \tag{16.20}$$

Зависимость $\delta k(T) \sim T^{1/2}$ при $T_0 < T < 10T_0$ выглядит как "плато", если ее изобразить в логарифмическом масштабе, обычно используемом в измерениях $k(T)$в аморфных системах.

При $T > 10T_0$ становится значительной фононная теплопроводность, превышающая электронную. Следовательно, полная $k(T)$ должна расти в этом температурном интервале с ростом T.

3. ТермоЭДС немагнитных АМС, рассчитанная в [8], определяется выражением

$$S(T) = \frac{k_B\pi T}{3|e|}\left[\tilde{\tau}(\varepsilon, T)\frac{d}{d\varepsilon}\tilde{\tau}^{-1}(\varepsilon, T)\right]_{\varepsilon = 0}, \tag{16.21}$$

где

$$\tilde{\tau}^{-1}(\varepsilon, T) = \operatorname{Im}\sum\nolimits_{ee}(\varepsilon, T) = \frac{m}{2(2\pi)^3\nu_0\tau D^{3/2}}\left[1 + \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right]^{-1/4} J(\varepsilon, T)$$

и

$$J(\varepsilon, T) = \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^{1/2}}\left\{\frac{N[(\omega - \mu_0 + 1/2\tau)/T]}{\sqrt{\omega - \mu_0 + 1/2\tau - \varepsilon}} - \frac{N[(\omega + \mu_0 + 1/2\tau)/T]}{\sqrt{\omega + \mu_0 + 1/2\tau - \varepsilon}}\right\}.$$

Как показано в [8], $S(T)$ отклоняется от линейного закона при $T \ll T_0$ и на кривой $S(T)$ при $T = 10T_0$ появляется "колено".

Итак, в рамках предложенного подхода [7—9] оказалось возможным описать низкотемпературные аномалии трех кинетических свойств АМС: электро- и теплопроводности и термоЭДС. Поскольку аномалии этих свойств проявляются в области температур, ограниченной $10T_0$, а T_0 явно зависит от концентрации, очевидно, что изменение состава аморфного сплава должно приводить к сдвигу области аномального поведения $\sigma(T)$, $k(T)$ и $S(T)$ [13].

Отметим, что смещение минимума в $\rho(T)$ и "колена" в $S(T)$ при $T = 10T_0$, а также "плато" в $k(T)$ при $T_0 \lesssim T \lesssim 10T_0$ может иметь место не только в случае варьирования состава сплава. Оно может быть связано и со структурной перестройкой в сплаве данного состава, обусловленной, например, пластической деформацией или структурной релаксацией [14]. Действительно, в случае пластической деформации

структура деформированных аморфных сплавов отличается большим разупорядочением внутри полос скольжения по сравнению со структурой исходных материалов [15]. Образование более мелкой структуры (новых нехарактерных типов ближнего порядка) приводит к расщеплению флуктуационных состояний, так что их полуширины уменьшаются. Следовательно, уменьшается и граничная частота ДКВ, которая определяется полуширинами электронных флуктуационных зон. А значит, уменьшается и характерная температура T_0, и область аномального поведения $\rho(T)$, $S(T)$ и $k(T)$ смещается в сторону низких температур.

В случае низкотемпературного отжига структурная релаксация приводит к локальному атомному упорядочению [10], которое сопровождается релаксацией флуктуационных состояний, соответствующих исчезающим в результате отжига типам ближнего порядка. Это приводит к увеличению полуширин несрелаксировавших флуктуационных зон, а также к увеличению граничной частоты ДКВ ω_0 и характерной температуры T_0. Отсюда минимум в $\rho(T)$, "колено" в $S(T)$ и "плато" в $k(T)$ должны смещаться в сторону более высоких температур после низкотемпературного отжига.

Сдвиг $T_{\min}$ в $\rho(T)$ в низкотемпературную область после пластической деформации АМС обнаружен в работе [15], а смещение $T_{\min}$ в высокотемпературную область после низкотемпературного отжига — в [16].

Таким образом, результаты теории аномального электронного переноса в аморфных металлах и сплавах, основанной на концепции динамических концентрационных возбуждений [7—9], находятся в хорошем качественном и количественном согласии с экспериментальными данными. Это позволяет надеяться, что предложенный авторами [7—9] механизм влияния специфической атомной динамики в аморфных металлических системах на их электронные транспортные свойства действительно существует.

16.3. Термодинамические свойства металлов и сплавов при нормальных условиях и под давлением

В сильновозбужденном состоянии кристалл представляет собой совокупность кластеров с различным типом ближнего порядка. Для построения количественной теории сильновозбужденных состояний нужно уметь правильно рассчитывать полную энергию произвольной системы как функцию положений атомов $\{\mathbf{R}_i\}$. В частности, при рассмотрении динамических концентрационных возбуждений в аморфных металлических системах возникает необходимость в определении зависимости энергии межатомного парного взаимодействия от концентрации сплава. Метод функционала электронной плотности [17] в его дифференциальной форме — методе Кона—Шэма — позволяет с учетом многоэлектронных эффектов с хорошей степенью точности рассчиты-

вать термодинамические свойства как идеальных кристаллов [18], так и кристаллов с дефектами [19]. С его помощью можно правильно описать физическую природу межатомных сил взаимодействия и оценить вклад многочастичных межатомных взаимодействий в полную энергию твердых тел [20]. При рассмотрении процессов, связанных со смещением атомов из узлов идеальной кристаллической решетки, самосогласованные расчеты полной энергии в методе Кона—Шэма сталкиваются с большими вычислительными трудностями. Для описания этих процессов применяется в основном метод молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов взаимодействия между атомами, вид которых в наиболее последовательных теориях с той или иной степенью точности обосновывается из "первых принципов". Самое широкое распространение для описания сил связи в металлах и сплавах получили такие квантово-механически обоснованные методы, как метод Финниса—Синклера [21], метод погруженного атома [22], метод эффективной среды [23].

В работах [24, 25] предложен метод модельного функционала электронной плотности (МФЭП), который был успешно применен к расчету термодинамических свойств объемных сплавов простых и переходных металлов [26, 27], их поверхностей [28, 29]. Однако непосредственное использование предложенного метода в задачах молекулярной динамики достаточно трудоемко. Поэтому в данной работе рассматривается методика получения из МФЭП более простых способов расчета полной энергии сплавов, в частности многочастичных межатомных потенциалов взаимодействия, и на ряде примеров показывается их точность.

16.3.1. Метод модельного функционала электронной плотности

Согласно теореме Хохенберга и Кона [30], полная энергия твердого тела в основном состоянии является функционалом электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. К сожалению, явный вид такого функционала неизвестен. Из физических соображений ясно, что различная симметрия для остовных и почти свободных электронов в твердом теле должна приводить к разным видам функциональной зависимости их энергии от вида плотности. В МФЭП были сделаны следующие основные приближения. Все электроны в твердом теле разделены на две группы: электроны внутренних заполненных оболочек и валентные d-электроны (с резко меняющейся плотностью остовных электронов $\rho_c(\mathbf{r})$) и валентные s- и p-электроны (с медленно меняющейся плотностью почти свободных электронов $\rho_v(\mathbf{r})$). С учетом такого разбиения плотности запишем полную энергию $E[\rho]$ твердого тела:

$$E[\rho] = E_1[\rho_c] + E_2[\rho_v] + E_3[\rho_c, \rho_v], \qquad (16.22)$$

где E_1 — энергия остовных электронов, которая включает в себя, как и в методе сильной связи, кулоновскую, кинетическую, обменную и

корреляционную энергии; E_2 — энергия почти свободных электронов в приближении почти однородной электронной плотности; E_3 — энергия взаимодействия между системами остовных и почти свободных электронов.

Энергия остовных электронов представлена в приближении Кима—Гордона в виде суммы эффективных парных короткодействующих потенциалов $V^c_{\alpha\beta}(R)$ [25, 27]:

$$E_1[\rho_c] = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j}^{N}{}' C_i^\alpha C_j^\beta V^c_{\alpha\beta}(R_{ij}), \qquad (16.23)$$

здесь R_{ij} — расстояние между i-м и j-м атомами; N — число атомов в сплаве. Значение C_i^α равно единице, если радиус-вектор $\mathbf{R}_i$ задает положение атома сорта α, и нулю — в противном случае. Если остовные электроны соседних атомов не перекрываются, то вклад от E_1 в энергию связи кристалла равен нулю. Плотность остовных и валентных d-электронов представлена в виде суммы сферически симметричных слэтеровских функций, полученных путем аппроксимации атомных функций Германа—Скиллмана [31]. В работе [27] показано, что парные потенциалы $V^c_{\alpha\beta}(R)$ хорошо согласуются с потенциалами для остов-остовного взаимодействия, рассчитанными методом Гайтлера—Лондона [32].

В приближении почти однородной электронной плотности [24]

$$E_2[\rho_v] = E_q[\rho_v] + \int_V \varepsilon_{kxc}(\rho_v)\mathrm{dV} + \int_V \varepsilon_k(\rho_v, \nabla\rho_v)\mathrm{dV}, \qquad (16.24)$$

где первое слагаемое описывает кулоновскую энергию почти свободных электронов, а последнее — поправку к кинетической энергии на неоднородность электронной плотности. В методе МФЭП электронная плотность почти свободных электронов представлена так:

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \sum_j^N C_j^\alpha \rho_\alpha^v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|), \qquad (16.25)$$

$$\int_V \rho_\alpha^v(r)\mathrm{dV} = n_\alpha^v,$$

где $\rho_\alpha^v(r)$ и n_α^v — соответственно атомная плотность и число свободных электронов, приходящихся на один атом сорта α. В этом случае

$$E_q[\rho_v] = \sum_\alpha N_\alpha E_\alpha^{qs} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j}^{N}{}' V^q_{\alpha\beta}(R_{ij}), \qquad (16.26)$$

N_α — число атомов сорта α в сплаве; E_α^{qs} — собственная кулоновская энергия почти свободных электронов атома сорта α; $V^q_{\alpha\beta}(R)$ —

парный кулоновский потенциал взаимодействия между атомами сорта α и β.

Выражение для $E_3[\rho_c, \rho_v]$ имеет вид

$$E_3[\rho_c, \rho_v] = \sum_{\alpha} \sum_{j}^{N} C_j^{\alpha} \int_V W_{ps}^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j, \rho_v) \cdot \rho_v(\mathbf{r}) dV, \qquad (16.27)$$

здесь W_{ps}^{α} — псевдопотенциал, сохраняющий норму и действующий со стороны атома сорта α на псевдоплотность $\rho_v(\mathbf{r})$.

По своему содержанию метод МФЭП близок к предложенному в работе [33] подходу описания сил взаимодействия между атомами в металлах методом сильной связи с учетом гибридизированных почти свободных электронов. Оба метода для учета *sd*-гибридизации используют дробные числа заполнения n_{α}^{v}, полученные для металлов из квантово-механических расчетов. Основное различие этих методов заключается в разной компоновке энергетических слагаемых по составляющим функционала (16.22). Так, в методе МФЭП E_1 описывает в основном два эффекта: кулоновское притяжение двух нейтральных остовных подсистем соседних атомов и их взаимное отталкивание, обусловленное ортогональностью волновых функций остовных электронов соседних атомов в представлении функций Ваннье. При малых расстояниях между атомами потенциал $V_{\alpha\beta}^{c}(\mathrm{R})$ становится положительным и резко возрастает, что соответствует большим силам отталкивания между атомами. Подобные силы отталкивания моделировались в методе Финниса—Синклера [34], чтобы правильно описать поведение атомов при малых расстояниях между ними. Эффект *sd*-гибридизации, который приводит к увеличению энергии связи переходных металлов, учтен в МФЭП в последнем слагаемом E_3.

В МФЭП все слагаемые, кроме E_3, известны. В [24] была предложена методика нахождения псевдопотенциалов W_{ps}^{α} из решения обратной вариационной задачи для чистых металлов. Исходя из полученных псевдопотенциалов, в [25] вычислены энергии связи, сдвиговые модули упругости второго порядка, уравнения состояния при $T = 0$ K Al, Ti, Ni и Cu. В целом, рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показано, что в переходных металлах модули сдвига определяются в основном близкодействующими силами отталкивания, возникающими из-за перекрытия плотностей валентных *d*-электронов соседних атомов.

Предложенный метод позволяет рассчитывать полную энергию сплава исходя из минимума МФЭП (16.22) относительно объема и распределения электронной плотности $\rho_v(\mathbf{r})$. Рассчитанные значения равновесного объема, энергии образования ΔH, эквиобъемного переноса заряда для неупорядоченных и полностью упорядоченных сплавов систем Ni—Al [26], Ni—Cu и Cu—Al [35—36], Ti—Al и Ni—Ti [37] со структурами A1, A2, B2, $L1_0$, $L1_2$ хорошо согласуются с имеющимися

Таблица 16.1. **Поверхностная энергия упорядоченных сплавов со структурой В2 и металлов в ОЦК структуре, Дж/м²**

Грань	Ti	NiTi	Ni	NiAl	Al	CuAl	Cu
100	1,963	2,099	2,404	2,532	1,213	1,849	2,006
110	1,888	1,913	2,294	2,222	1,159	1,611	1,891
111	2,163	2,194	2,611	2,587	1,361	1,890	2,173
$\sigma_{экс}$ [39]	2,05	—	2,45	—	1,20	—	1,85
$\sigma_М$	1,937	2,241	2,436	2,352	1,389	1,753	1,827

экспериментальными данными [38] и результатами других расчетов. Показано, что энергия образования сплава обусловлена степенью перекрытия валентных d-электронов соседних атомов и величиной перераспределения плотности почти свободных электронов от одного компонента к другому. Наиболее стабильной является та кристаллическая структура, которая соответствует наибольшему значению переноса заряда и наименьшему взаимодействию между валентными d-электронами.

Метод МФЭП позволяет также рассчитывать термодинамические свойства поверхностей металлов и сплавов [28, 29]. В табл. 16.1 приведены результаты расчета поверхностной энергии σ для граней с малыми индексами Миллера для сплавов NiTi, NiAl и CuAl в структуре В2. Для сравнения здесь же представлены величины σ чистых металлов Al, Ti, Ni и Cu со структурой А2 (ОЦК). Рассчитанные значения σ свидетельствуют о том, что как для чистых металлов, так и для упорядоченных сплавов величина анизотропии σ невелика и не превышает 15 %. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными. При этом выполняется простое правило — поверхностная энергия тем меньше, чем выше ретикулярная плотность грани. Для ГЦК кристаллов $\sigma(111) < \sigma(100) < \sigma(110)$, а для ОЦК кристаллов $\sigma(110) < \sigma(100) < \sigma(111)$. Значения σ в табл. 16.1 в нестабильной для рассматриваемых чистых металлов структуре А2 приведены для того, чтобы продемонстрировать эту тенденцию. Нужно отметить, что поверхностная энергия слабо зависит от типа структуры и её разброс лежит в пределах точности эксперимента. Например, для Ni со структурой А1 (ГЦК) $\sigma(111)$ равна 2,280 Дж/м², а $\sigma(110)$ для А2 структуры — 2,294 Дж/м². Результаты расчетов показывают, что как для чистых металлов, так и для сплавов неплохо выполняется полуэмпирическое правило Миедемы [40], связывающее величину σ с равновесным объемом Ω и энергией сублимации E_{sub}, приходящимися на один атом:

$$\sigma_М = K \cdot E_{sub}/\Omega^{2/3}, \qquad (16.28)$$

где $K = 263$ Дж/м².

16.3.2. Ячеечное приближение метода модельного функционала электронной плотности

Анализ результатов расчета энергии образования сплавов показал [26, 35—37], что ΔH слабо зависит от конкретного вида перераспределения электронной плотности $\rho_v(\mathbf{r})$ при переходе от чистых металлов к сплаву и определяется в основном переносом заряда между ячейками Вигнера—Зейтца (ВЗ), центрированными для бинарного сплава на атомах сорта A и B. Это позволяет упростить процедуру расчета ΔH, применяя метод ячеек [41]. Представим плотность почти свободных электронов в каждой ячейке ВЗ в виде

$$\rho_v^\alpha(\mathbf{r}) = \langle\rho_v^\alpha\rangle + \Delta\rho_v^\alpha(\mathbf{r}),\ \langle\rho_v^\alpha\rangle = (z_\alpha + \Delta n_\alpha)/\Omega,\ \int_\Omega \Delta\rho_v^\alpha(\mathbf{r})dV = 0, \qquad (16.29)$$

где z_α — заряд иона атома сорта α; Ω — объем ячейки ВЗ. Раскладывая полную энергию в ряд по $\Delta\rho_v^\alpha(\mathbf{r})$ и учитывая условие постоянства химического потенциала в сплаве, получим следующее выражение для энергии сплава с точностью до первого порядка малости по $\Delta\rho_v^\alpha(\mathbf{r})$ [42]:

$$E_0(\Omega) = \frac{\alpha_э\langle z\rangle^2}{\Omega^{1/3}} + \frac{1}{2}\frac{c_A}{c_B}\left[c_B(z_A - z_B) + \Delta n_A\right]^2\frac{1}{\Omega^2} \times$$
$$\times \int_\Omega\int_\Omega \frac{dV\cdot dV'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - c_A\left[c_B(z_A - z_B) + \Delta n_A\right]^2(z_A - z_B) \times$$
$$\times \frac{1}{\Omega}\int_\Omega \frac{dV}{r} + E_M(\Delta n_\alpha^2) + \sum_\alpha c_\alpha\left[\Omega\cdot\varepsilon_{kxc}\left(\frac{z_\alpha + \Delta n_\alpha}{\Omega}\right) + \right.$$
$$\left. + (z_\alpha + \Delta n_\alpha)\frac{1}{\Omega}\int_\Omega W_{ps}^\alpha(\mathbf{r}, \langle\rho_v^\alpha\rangle)dV\right] + E_1[\rho_c], \qquad (16.30)$$

здесь E_0 — полная энергия сплава в расчете на один атом; c_α — концентрация атомов сорта α; $\langle z\rangle = c_A z_A + c_B z_B$; $\alpha_э$ — постоянная Эвальда; $E_M(\Delta n_\alpha^2)$ — энергия Маделунга, возникающая из-за кулоновского взаимодействия между ячейками ВЗ. В уравнении (16.30) все слагаемые, кроме средних значений $W_{ps}^\alpha(\mathbf{r}, \langle\rho_v^\alpha\rangle)$ по ячейке ВЗ, определены. Так как полученное выражение справедливо и для чистых металлов, то зависимость средних значений $W_{ps}^\alpha(\mathbf{r}, \langle\rho_v^\alpha\rangle)$ от $\langle\rho\rangle$ и Ω можно найти из согласия теоретических и экспериментальных значений термодинамических свойств чистых металлов. Следует подчеркнуть, что ячеечное приближение МФЭП позволяет избежать нахождения явной зависимости $W_{ps}^\alpha(\mathbf{r}, \langle\rho_v^\alpha\rangle)$ от $\mathbf{r}$ и требует лишь определить интегральное действие псевдопотенциала на среднюю электронную плотность почти свободных электронов. Проведенные расчеты [27, 43, 44] показали хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными зна-

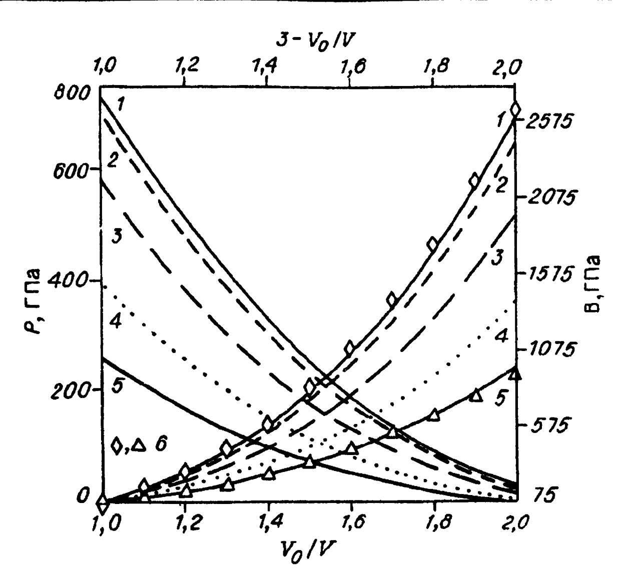


Рис. 16.1. Упругие характеристики металлов и сплавов при разных степенях сжатия.

1 – Ni; *2* – Ni_3Al; *3* – NiAl; *4* – $NiAl_3$; *5* – Al; *6* – эксперимент [47].

чениями термодинамических свойств исследуемых сплавов. Это обусловлено тем, что погрешность $\Delta\rho^{\alpha}_{v}(\mathbf{r})$ в задании электронной плотности в первом порядке малости, сделанная при выводе выражения (16.30), приводит к погрешности в значении полной энергии лишь во втором порядке малости.

Ячеечное приближение МФЭП позволяет достаточно просто рассчитывать уравнения состояния, нормальные изотермы и ударные адиабаты металлов и сплавов [45, 46]. При этом минимизация полной энергии (16.30) при каждом значении объема V проводится по переносу заряда почти свободных электронов между ячейками ВЗ. Например, на рис. 16.1 приведены рассчитанные зависимости объемного модуля упругости B и давления P от степени сжатия для Ni, Al, $Ni_3Al(L1_2)$, NiAl(B2) и $NiAl_3(L1_2)$ при T = 0 K.

16.3.3. Многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия

Рассмотренное в 16.3.2 ячеечное приближение МФЭП применимо только для металлов и сплавов с идеальной кристаллической структурой. Непосредственное использование МФЭП для задач молекулярной динамики сталкивается с достаточно большими вычислительными трудностями, связанными с необходимостью расчета трехмерных интегралов от функций, зависящих от $\rho_v(\mathbf{r})$, по всему объему кристалла и минимизацией полной энергии по параметрам атомных функций $\rho^{v}_{\alpha}(\mathbf{r})$.

На основе МФЭП можно предложить методику получения многочастичных межатомных потенциалов взаимодействия, с помощью которых легко рассчитывается полная энергия твердого тела.

Проведенные расчеты методом МФЭП [26, 36] полной энергии металлов и сплавов при нормальных условиях и при больших сжатиях показали, что минимизация полной энергии по параметрам $\rho^v_\alpha(\mathbf{r})$ приводит к незначительному ее изменению. Например, для всех исследованных сплавов это изменение не превышало 10 % от энергии образования сплава ΔН. Аналогичные результаты получены и при расчете поверхностной энергии [28]. Поэтому для сплавов, у которых перенос заряда от одного компонента к другому правильно описывается суперпозицией атомных плотностей изолированных атомов, минимизацию полной энергии по параметрам функций $\rho^v_\alpha(\mathbf{r})$ можно не проводить. Это существенно облегчает расчет значений E_2 и E_3 в (16.22), исключая из них слагаемые самодействия, например E^{qs}_α в (16.26), которые имеют одни и те же значения как для изолированных атомов, так и для твердых тел.

Чтобы сделать дальнейшие математические выкладки достаточно наглядными, ограничимся случаем бесконечного кристалла. В представлении многочастичных потенциалов взаимодействия полная энергия кристалла должна зависеть только от его объема V и взаимного расположения атомов $\{\mathbf{R}_i\}$. Рассмотрим, например, второе слагаемое в (16.24). Представим $\rho_v(\mathbf{r})$ в виде

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \langle\rho_v\rangle + \Delta\rho_v(\mathbf{r}), \tag{16.31}$$

где $\langle\rho_v\rangle$ — средняя плотность почти свободных электронов, которая при заданной концентрации компонентов зависит только от объема сплава. Раскладывая подынтегральное выражение $\varepsilon_{kxc}(\rho_v)$ до второго порядка малости по $\Delta\rho_v(\mathbf{r})$, получаем

$$\int\limits_V \varepsilon_{kxc}(\rho_v(\mathbf{r}))dV = V\left\{\varepsilon_{kxc}(\langle\rho_v\rangle) - \frac{1}{2}\langle\rho_v\rangle^2 \frac{\partial^2\varepsilon_{kxc}}{\partial\rho_v^2}\bigg|_{\langle\rho_v\rangle}\right\} +$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{\partial^2\varepsilon_{kxc}}{\partial\rho_v^2}\bigg|_{\langle\rho_v\rangle}\sum_\alpha N_\alpha \int\limits_V \left[\rho^v_\alpha(\mathbf{r})\right]^2 dV + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j}{}' C^\alpha_i C^\beta_j V^{kxc}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}), \tag{16.32}$$

где $V^{kxc}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}) = \dfrac{\partial^2\varepsilon_{kxc}}{\partial\rho_v^2}\bigg|_{\langle\rho_v\rangle}\int\limits_V \rho^v_\alpha(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|)\rho^v_\beta(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|)dV.$

Первые два слагаемых в (16.32) зависят только от $\langle\rho_v\rangle$, а последние — от $\langle\rho_v\rangle$ и $\{R_{ij}\}$. С учетом эффективного парного взаимодействия между атомами выражение (16.24) можно представить так:

$$E_2[\rho_v] = E_0(\langle\rho_v\rangle) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j}^{N}{}' C^\alpha_i C^\beta_j V^v_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}), \tag{16.33}$$

$$V^{v}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}) = V^{q}_{\alpha\beta}(R_{ij}) + V^{kxc}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}) + V^{g}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}),$$

$$V^{g}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}) = \frac{1}{72\langle\rho_v\rangle}\int_V \nabla\rho^{v}_{\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)\nabla\rho^{v}_{\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)dV.$$

В выражении для остов-валентного взаимодействия E_3 (16.27) представим псевдоплотность $\rho_v(\mathbf{r})$ вблизи j-го атома сорта α в виде

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \rho^{v}_{\alpha}(r) + \sum_{\beta}\sum_{i\neq j}^{N} C^{\alpha}_{i}\rho^{v}_{\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}|). \qquad (16.34)$$

Раскладывая (16.27) в ряд теории возмущений по последнему слагаемому в (16.34), можно показать [48], что

$$E_3[\rho_c, \rho_v] = \sum_{\alpha}\sum_{j}^{N} C^{\alpha}_{j}\left[\int_V W^{\alpha}_{ps}(\mathbf{r}, \rho^{v}_{\alpha})\rho^{v}_{\alpha}(r)dV + F_{\alpha}(\rho_v(\mathbf{R}_j))\right], \qquad (16.35)$$

где $\rho_v(\mathbf{R}_j)$ — кристаллическая плотность почти свободных электронов на ядре j-го атома; $F_{\alpha}(\rho_v)$ — некоторая функция, которую нужно определить для каждого сорта атомов.

За уровень отсчета полной энергии выберем энергию изолированного атома. Тогда в МФЭП полная энергия сплава в представлении многочастичных потенциалов взаимодействия выразится следующим образом:

$$E[\rho] = E_0(\langle\rho_v\rangle) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j}^{N}{}' C^{\alpha}_{i}C^{\beta}_{j}V_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}) + \sum_{\alpha}\sum_{j}^{N} F_{\alpha}(\rho_v(R_j)), \qquad (16.36)$$

$$V_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}) = V^{c}_{\alpha\beta}(R_{ij}) + V^{v}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R_{ij}),$$

здесь $V^{v}_{\alpha\beta}(\langle\rho_v\rangle, R)$ — суммарный эффективный парный потенциал взаимодействия между атомами. Полученное выражение (16.36) отличается от выражения для полной энергии в методе погруженного атома [22] наличием слагаемого $E_0(\langle\rho_v\rangle)$, являющегося функцией объема сплава, а также явной зависимостью $V_{\alpha\beta}$ от $\langle\rho_v\rangle$.

В выражении (16.36) все слагаемые, кроме функций $F_{\alpha}(\rho_v)$, найдены. Полученное выражение для полной энергии твердого тела в представлении многочастичных потенциалов взаимодействия справедливо как для сплавов, так и для чистых металлов. Поэтому зависимость F_{α} от ρ_v можно определить из известных термодинамических свойств чистых металлов. Для согласования этих свойств, зависящих от объема кристалла, с экспериментальными данными можно воспользоваться универсальным уравнением состояния, которое позволяет точно установить равновесный объем Ω и модуль всестороннего сжатия В чистых металлов при любом выборе параметров атомных функций $\rho^{v}_{\alpha}(r)$. Вид

функций $\rho_\alpha^v(r)$, как видно из (16.32) и (16.33), задает радиус действия межатомных сил. Чем более протяженными являются функции $\rho_\alpha^v(r)$, тем больше радиус действия этих сил. Следовательно, параметры функций $\rho_\alpha^v(r)$ можно найти из согласования теоретических и экспериментальных значений термодинамических свойств металлов, которые зависят только от относительного смещения атомов при постоянном объеме кристалла. К таким свойствам относятся упругие модули сдвига второго порядка, фононные спектры и энергия образования вакансии.

Энергия E_V^F и объем образования вакансии V_F сильно зависят от характера межатомных сил взаимодействия в металлах. В методе модельного парного потенциала значения V_F и E_V^F практически совпадают с соответствующими значениями Ω и энергии сублимации E_{sub}. Из эксперимента известно, что E_V^F составляет примерно одну треть от E_{sub} [39], а V_F находится в пределах 0,4—0,8Ω [49]. Только учет многочастичных межатомных взаимодействий в металлах позволяет получать разумные значения для V_F. Поэтому сравнение теоретических и экспериментальных значений для V_F может служить критерием правильности описания межатомных сил взаимодействия в металлах. В качестве примера рассмотрим ОЦК металл Na и ГЦК металлы Ni и Al. Параметры атомных функций $\rho_\alpha^v(r)$ определены для них из согласования теоретических и экспериментальных значений модуля сдвига C_{44} и соответствия E_V^F для Ni, Al и Na их экспериментальным значениям: 1,6, 0,67 и 0,33 эВ [22, 39]. Для нахождения V_F по формуле

$$V_F = \Omega - \frac{\partial E_V^F}{\partial x}\bigg|_{x=0} /B \qquad (16.37)$$

необходимо рассчитать производную E_V^F по относительному сжатию x при равновесном объеме. V_F определялось с учетом релаксации атомов, находящихся на 15 ближайших к вакансии координационных сферах. Полученные значения V_F/Ω 0,82, 0,63 и 0,49 для Ni, Al и Na хорошо согласуются с экспериментальными: 0,78, 0,62 и 0,42 [49]. При этом релаксация атомов вносит существенный вклад в энергию и объем образования вакансии для ОЦК металлов и практически не влияет на E_V^F и V_F для ГЦК металлов. Так, для Na учет релаксации атомов приводит к уменьшению значения E_V^F на 0,13 эВ и V^F на 0,3Ω, для Ni аналогичное уменьшение составляет соответственно 0,03 эВ и 0,05Ω, что обусловлено менее плотной упаковкой атомов в ОЦК структуре по сравнению с ГЦК структурой.

Расчеты термодинамических свойств сплавов с помощью полученных многочастичных межатомных потенциалов взаимодействия показали, что предложенный метод позволяет неплохо оценивать величину равновесного объема Ω и энтальпии образования сплавов ΔH. Однако в силу малости ΔH точность таких расчетов мала. Наблюдаемая погрешность связана с приближением, сделанным при выводе формулы (16.35)

для E_3. В (16.35) предполагается, что энергия взаимодействия между остовными и почти свободными электронами $F_\alpha(\rho_\upsilon)$ зависит от электронной плотности $\rho_\upsilon(0)$, заданной только в одной точке, а именно на ядре атома. При решении обратной вариационной задачи по нахождению псевдопотенциалов W^α_{ps} [24, 25] показано, что в локальном приближении радиус действия псевдопотенциалов достаточно велик. При этом W^α_{ps} принимает наибольшее значение вблизи максимума псевдоатомной плотности $\rho^\upsilon_\alpha(r)$. Отсюда $F_\alpha(\rho_\upsilon)$ зависит от распределения $\rho_\upsilon(\mathbf{r})$ во всей области действия W^α_{ps} и при одном и том же значении $\rho_\upsilon(0)$ для разных $\rho^\upsilon_\alpha(r)$ должна принимать разные значения. Для учета влияния вида функций $\rho^\upsilon_\alpha(r)$ на $F_\alpha(\rho_\upsilon)$ в сплаве необходимо внести некоторую поправку $\Delta F_{\text{спл}}$. Можно показать, что ее можно выбрать в виде

$$\Delta F_{\text{спл}} = \sum_\alpha \gamma_\alpha \frac{\partial F_\alpha}{\partial \rho}\bigg|_{\rho_\alpha(\Omega_\alpha)} \left\{ \sum_j C^\alpha_j [\tilde{\rho}_\upsilon(R_j) - \tilde{\rho}_\alpha(\Omega_\alpha)] \right\}, \qquad (16.38)$$

$$\tilde{\rho}_\upsilon(R_j) = \sum_\beta \sum_{i \neq j}^{N} C^\beta_j n^\upsilon_\beta \rho^\upsilon_\beta(R_{ij}),$$

$$\tilde{\rho}_\alpha(\Omega_\alpha) = n^\upsilon_\alpha \rho_\alpha(\Omega_\alpha),$$

где суммирование по j производится по всем неэквивалентным узлам сплава. Функция $\rho_\alpha(\Omega_\alpha)$ рассчитывается в структуре чистого металла при объеме Ω_α, равном атомному объему сплава Ω. Параметры $\{\gamma_\alpha\}$ постоянны для сплавов с любой концентрацией компонентов. Энтальпия образования бинарного сплава при некотором внешнем давлении Р определяется соотношением

$$\Delta \mathrm{H} = E_{\mathrm{AB}}(\Omega) - c_{\mathrm{A}}E_{\mathrm{A}}(\Omega_{\mathrm{A}}) - c_{\mathrm{B}}E_{\mathrm{B}}(\Omega_{\mathrm{B}}) + \\ + \mathrm{P}(\Omega - c_{\mathrm{A}}\Omega_{\mathrm{A}} - c_{\mathrm{B}}\Omega_{\mathrm{B}}), \qquad (16.39)$$

где E_{A}, E_{B}, E_{AB} — полные энергии чистых металлов и сплава в расчете на один атом; Ω_{A}, Ω_{B}, Ω — равновесные объемы чистых металлов и сплава, приходящиеся на один атом, при внешнем давлении Р.

В качестве примера рассмотрим применение предложенной методики расчета полной энергии сплава в представлении многочастичных потенциалов взаимодействия к системе Ni—Al. Согласно [38] в системе Ni—Al существуют интерметаллические фазы NiAl(B2), $Ni_3Al(L1_2)$, $NiAl_3(\mathcal{D}0_{20})$, $Ni_2Al_3(\mathcal{D}5_{13})$ и орторомбическая низкотемпературная фаза Ni_5Al_3. При нахождении параметров γ_α для сплавов системы Ni—Al использовались известные из эксперимента значения энергии образования $\Delta \mathrm{H} = -0{,}0225$ а.е. и равновесного объема $\Omega = 81{,}28$ а.е. для фазы B2(NiAl) [26, 38]. Число валентных электро-

Таблица 16.2. Теоретические и экспериментальные значения энергии образования ΔH, объемного модуля упругости B и равновесного объема сплавов системы Ni—Al

Сплав	Структура	Давление, ГПа	$-\Delta H \cdot 10^3$	$-\Delta H_{экс} \cdot 10^3$ [38]	$B \cdot 10^4$	Ω	$\Omega_{экс}$ [26]
			а.е.				
$NiAl_3$	$\mathcal{D}0_{20}$	0	17,081	14,4	44,22	100,62	98,8
	$L1_2$	0	10,303		41,23	93,23	
	Al	0	6,420		38,36	94,78	
	$\mathcal{D}0_{20}$	50	13,193		107,5	78,87	
	$L1_2$	50	17,695		109,5	72,93	
	Al	50	12,312		106,5	73,48	
Ni_2Al_3	$\mathcal{D}5_{13}$	0	21,598	21,5	52,37	94,26	91,18
	$\mathcal{D}5_{13}$	50	18,820		118,4	75,70	
NiAl	B2	0	22,500	22,5	55,75	81,28	81,28
	$L1_0$	0	16,741		52,98	82,59	
	Al	0	10,540		49,14	84,38	
	B2	50	32,039		137,0	67,61	
	$L1_0$	50	25,131		132,6	68,07	
	Al	50	17,425		126,6	68,63	
Ni_5Al_3	$\mathcal{D}5$	0	17,771	—	57,73	78,95	79,15
	$\mathcal{D}5$	50	25,047		142,2	66,23	
Ni_3Al	$L1_2$	0	14,204	14,6	61,97	76,44	76,63
	$\mathcal{D}0_{20}$	0	9,450		52,25	82,86	
	Al	0	9,078		58,00	77,95	
	$L1_2$	50	19,594		148,6	64,70	
	$\mathcal{D}0_{20}$	50	7,007		134,0	68,28	
	Al	50	13,500		143,0	65,05	

нов n_α^v для Ni и Al взято равным 1,4 и 3 соответственно [33]. Полученные в результате минимизации полной энергии сплава по атомному объему и структурным параметрам кристаллической решетки термодинамические свойства для некоторых из рассмотренных фаз системы Ni—Al при нормальном давлении и P = 50 ГПа показаны в табл. 16.2. Как следует из приведенных данных, значения ΔH и Ω хорошо согласуются с экспериментальными для всех стабильных упорядоченных фаз системы Ni—Al. Необходимо отметить и хорошее согласие наших результатов с теоретическими значениями, найденными в методе ЛМТО [18].

Особый интерес представляет вопрос об исследовании стабильности фаз при наличии внешнего давления. Рассчитанные значения ΔH при P = 50 ГПа свидетельствуют о том, что икосаэдрическая структура

$\mathscr{D}O_{20}$ для сплава $NiAl_3$ при нормальном давлении становится энергетически невыгодной по сравнению со структурой $L1_2$. Фаза Ni_2Al_3 в структуре $\mathscr{D}5_{13}$ стабильна по отношению к смеси соединений $NiAl_3(\mathscr{D}O_{20})$ и NiAl(B2) при нормальном давлении. Однако при P = 50 ГПа эта структура становится энергетически невыгодной по сравнению с гетерофазной смесью NiAl(B2) и $NiAl_3(L1_2)$. Для описания соединения Ni_5Al_3, имеющего область гомогенности при низких температурах, нами была выбрана изотипичная с Ga_3Pt_5 структура $\mathscr{D}5$ на базе ОЦК решетки. Полученные для нее значения ΔH при нормальном давлении и P = 50 ГПа лежат несколько выше отрезка, соединяющего энергии образования фаз NiAl(B2) и $Ni_3Al(L1_2)$. Варьирование параметров решетки не приводит к понижению ΔH, что, возможно, обусловлено тем, что симметрия соединения Ni_5Al_3, наблюдаемого в эксперименте, отличается от $\mathscr{D}5$.

С целью проверки эффективности предложенного метода для произвольных структур проведен расчет термодинамических свойств фаз Лавеса A_2B и AB_2 в структурах C1, C15 и C16, подтвердивший невыгодность образования указанных структур в системе Ni—Al, а также невыгодность структур $\mathscr{D}1$, $\mathscr{D}O_3$, B32, CH40.

Таким образом, метод МФЭП и его модификации позволяют достаточно просто и с хорошей степенью точности рассчитывать полную энергию кристаллов. Это дает возможность использовать его для исследования физических процессов методом молекулярной динамики, а также для расчета полной энергии сильновозбужденных состояний.

* * *

Рассмотрение кристалла в условиях сильных внешних воздействий как системы, далекой от состояния равновесия, в которой появляются новые структурные состояния и новые степени свободы, позволяет с единых позиций анализировать различные процессы, происходящие в материалах. В процессе эволюции системы к равновесию происходит непрерывное изменение ее структуры и свойств. Весьма показательными являются приведенные выше результаты исследования свойств аморфных металлов и сплавов. Однако дело этим не ограничивается.

Концепция сильновозбужденных состояний в кристаллах, динамических конфигурационных или концентрационных возбуждений служит ключом к описанию процессов зарождения дефектов, необычных химических реакций, образования неравновесных фаз и структур и других явлений в динамически нагруженных материалах, которые в рамках традиционных представлений физики твердого тела не находят своего объяснения.

Глава 17

ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ

17.1. Основные положения

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования чистых поверхностей, выполненные в последние годы, показали, что структура и свойства атомных слоев на поверхности кристалла и в его объеме совершенно различны. По существу, это две разные формы одного и того же вещества. Поверхность твердых тел играет определяющую роль в явлениях окисления и коррозии, гальванопокрытий, в процессах спекания порошковых материалов, трения и других поверхностных явлений. Большое значение для их понимания имеет изучение атомной и электронной структуры поверхности. Наряду со свободной поверхностью твердых тел не меньшее значение в современной физике металлов и ее применениях имеют внутренние поверхности раздела, например межзеренные и межфазные границы внутри металлов или искусственно созданные границы, гетеропереходы и т.п. Прогресс в развитии экспериментальной техники стимулировал теоретические исследования, в частности атомной и электронной структуры поверхности металлов и сплавов. Изучение повехностной релаксации, реконструкции, а также вибрационных свойств поверхности важно для механики сред со структурой.

Поверхностная энергия в значительной степени определяет многие физико-химические процессы, происходящие на поверхности твердых тел, а также форму и структуру самой поверхности. К таким процессам относятся, например, рост и формообразование кристаллов, поверхностная сегрегация в многокомпонентных твердых телах и др. Невысокая точность измерения поверхностной энергии, приводящая к существенному разбросу получамых значений [1], стимулировала выполнение теоретических исследований [2—6]. Наиболее последовательное и, по-видимому, достоверное описание поверхностной энергии возможно в самосогласованных расчетах из первых принципов. Однако число таких расчетов пока невелико и проводились они для простых кристаллических структур поверхности некоторых металлов [3, 6]. Более практичными представляются различные варианты построения многочастичных межатомных взаимодействий в рамках метода модельного функционала электронной плотности [5], метода внедренного атома [7, 8], с использованием теории сильной связи [4] или просто эмпирической схемы [9]. Эти подходы позволяют вычислить и систематизировать

поверхностную энергию многих сложных металлических поверхностей, что пока невозможно сделать как экспериментально, так и в расчетах из первых принципов.

Исследование колебательных состояний на поверхности металлов дает возможность получить информацию не только о динамических характеристиках поверхности, но и о деталях межатомного взаимодействия в окрестности поверхности. В наиболее простых методах расчета поверхностных состояний межатомные взаимодействия являются подгоночными параметрами модели [10]. В таких методах, однако, не удается установить непосредственную связь между изменениями силовых постоянных и электронной плотности, связанных с образованием поверхности и эффектами релаксации и реконструкции. Это удается учесть в самосогласованных первопринципных методах расчета поверхностных колебаний [11, 12]. Однако вследствие сложности подобных расчетов, требующих затрат большого количества компьютерного времени, вычисления поверхностных вибрационных мод проводились только для некоторых поверхностей с малыми индексами [11, 12]. Полуфеноменологический метод погруженного атома (МПА) [7, 8] занимает промежуточное место между методом силовых постоянных и первопринципными подходами, поскольку в МПА имеется вклад в полную энергию, определяемый электронной плотностью и описывающий многочастичные межатомные взаимодействия. Основной недостаток МПА связан с отсутствием процедуры самосогласованного построения зарядовой плотности. Последняя находится в виде суперпозиции атомных плотностей. Достоинства МПА определяются его простотой и тем, что МПА правильно воспроизводит основные атомные характеристики объемного металла: энергию связи, равновесный параметр решетки, модуль сжатия, упругие постоянные, энергию образования вакансии [7, 8]. Первые применения МПА к вычислению поверхностных вибрационных состояний показали, что метод вполне пригоден для исследования динамических характеристик поверхности [13]. Но, по-видимому, наиболее эффективно МПА может применяться для расчета вибрационных состояний поверхностей с большими индексами.

Существенное влияние на величину поверхностной энергии, электронные и колебательные поверхностные состояния и на характеристики поверхности при различных внешних воздействиях оказывает релаксация поверхности (как правило, многослойная), заключающаяся в смещении нескольких верхних атомных плоскостей из их положения, соответствующего идеальной решетке. Параметризованные модели силовых постоянных не позволяют рассчитать многослойную релаксацию априорным образом. В то же время экспериментальное определение многослойной релаксации представляет собой сложную и неоднозначную задачу, в силу чего к настоящему времени исследовано относительно малое число поверхностей с большими индексами. Из ГЦК металлов экспериментально исследовались только поверхности Cu(311), Ni(311), Al(210), Al(311), Al(331), Rh(311), Pt(210). Теоретические расчеты проводились для некоторых поверхностей меди, алюминия,

платины, никеля [4]. Использование первопринципных методов расчета для таких поверхностей требует неприемлемо больших затрат компьютерного времени, поскольку в этом случае элементарная расчетная ячейка должна содержать от 20 до 50 атомных слоев. Метод погруженного атома позволяет преодолеть указанные проблемы и дает возможность проводить расчеты многослойной релаксации и фононных состояний поверхностей с большими индексами за приемлемое компьютерное время.

В настоящей главе представлены результаты исследования поверхностной энергии, многослойной релаксации поверхностей с большими индексами ГКЦ металлов Al, Cu, Ni, Ag, Pd, Au, Pt и вибрационных состояний в рамках метода погруженного атома. Выбор данного метода связан с тем, что, с одной стороны, в нем учитываются непарные межатомные взаимодействия. Парные межатомные потенциалы качественно неправильно описывают структурные и энергетические характеристики поверхности [4], поэтому учет непарных взаимодействий принципиально необходим. С другой стороны, метод погруженного атома широко применялся для изучения структурных и энергетических характеристик объемных ГЦК металлов и поверхностей с низкими индексами (см. работы [7, 8] и ссылки в них). Результаты расчетов оказались в качественном, а во многих случаях и количественном согласии с экспериментом. В отличие от работ [7, 8] в расчете электронной плотности нами были использованы волновые функции валентных состояний свободного атома, вычисленные в приближении локальной плотности. Параметры метода подгонялись под экспериментальные данные чистых металлов по равновесному объему, трем модулям упругости, энергии сублимации и энергии образования вакансии. Положение фиксированных поверхностных слоев атомов находилось методом молекулярной динамики при нулевой температуре. Эффекты реконструкции поверхности не рассматривались.

17.2. Метод погруженного атома

Центральной формулой метода погруженного (внедренного) атома является выражение для полной энергии, полученное впервые в работе [7]:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i} F_i(\rho_{h,i}) + 1/2 \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Phi_{i,j}(R_{ij}). \tag{17.1}$$

В этом выражении $\rho_{h,i}$ — электронная плотность в точке, соответствующей положению атома i, обусловленная другими атомами системы; $F_i(\rho)$ — энергия, которая необходима, чтобы погрузить атом i в электронную плотность ρ; $\Phi_{ij}(R_{ij})$ — парное отталкивание между атомами i и j, находящимися на расстоянии R_{ij}. (Заметим, что F_i зависит только от атома i, а Φ_{ij} — только от атомов i и j). Разумной

аппроксимацией электронной плотности в металле служит линейная суперпозиция вкладов от отдельных атомов

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(=i)} \rho_j^a(R_{ij}), \qquad (17.2)$$

где $\rho_j^a(R)$— вклад в электронную плотность от атома j.

С учетом этого приближения для электроной плотности использование при вычислениях метода погруженного атома не требует существенно большего времени, чем использование модели парного потенциала.

Итак, для того чтобы применить метод погруженного атома, необходимо знать: функции погружения, парные потенциалы и атомные плотности.

Обычно предполагается [7, 8], что парный потенциал можно записать в терминах эффективных зарядов:

$$\Phi(R) = Z(R)Z(R)/R. \qquad (17.3)$$

Эффективный заряд должен быть положительным и уменьшаться монотонно с увеличением расстояния.

Информацию о функции внедрения можно получить из уравнения состояния. Показано, что энергия сублимации большинства металлов может быть представлена как функция постоянной решетки:

$$E(a) = -E_{sub}(1 + a^*)\exp(-a^*). \qquad (17.4)$$

В этом выражении E_{sub} — абсолютное значение энергии сублимации при нулевой температуре и давлении. Величина a^* характеризует меру отклонения от равновесной постоянной решетки:

$$a^* = (a/a_0)/(E_{sub}/9B\Omega)^{1/2}. \qquad (17.5)$$

Здесь B — объемный модуль упругости материала; a_0 — равновесная постоянная решетки; Ω — равновесный объем, приходящийся на один атом.

Заметим, что если вклады в электронную плотность от атомов $\rho_j^a(R)$ и парные взаимодействия $\Phi(R)$ известны, то функция погружения $F(\rho)$ может быть однозначно определена из уравнений (17.1) и (17.4). Задача, таким образом, сводится к определению $\rho_j^a(R)$ и $\Phi(R)$.

В настоящей работе вклады в электронную плотность от атомов вычислены методом Кона — Шэма:

$$\rho^a(R) = n_s\rho_s(R) + n_d\rho_d(R), \qquad (17.6)$$

где n_s и n_d — число внешних s и d электронов, а ρ_s и ρ_d—плотности, связанные с s и d волновыми функциями:

$$\rho_s(R) = \sum_i \left|\psi_i^s(r)\right|^2, \quad \rho_d(R) = \sum_i \left|\psi_i^d(r)\right|^2. \qquad (17.7)$$

В качестве ψ_i^s и ψ_i^d использованы волновые функции валентных s и p состояний свободного атома, вычисленных в приближении локальной плотности.

Эффективный заряд $Z(R)$, который связан с $\Phi(R)$ уравнением (17.3), выбран в виде

$$Z(R) = Z_0(1 + \beta R^\nu)\exp(-\alpha R). \qquad (17.8)$$

Значение Z_0 — это число внешних электронов, т.е. $Z_0 = 10$ для Ni, Pd и Pt и $Z_0 = 11$ для Cu, Ag и Au. Эмпирически выбор $\nu = 1$ дает хорошее согласие с экспериментальными значениями упругих постоянных для Ni, Pd и Pt, в то время как $\nu = 2$ лучше работает для Cu, Ag и Au. Таким образом, необходимо определить два подгоночных параметра α и β, чтобы построить парный потенциал для каждого материала. Эти параметры подгонялись под экспериментально известные для чистых металлов значения упругих постоянных, постоянной решетки, энергии образования вакансии и энергии сублимации.

17.3. Релаксация поверхности

Для проверки качества построенной функции погружения и парных потенциалов взаимодействия в схеме погруженного атома была рассчитана релаксация поверхностей с низкими индексами для шести металлов с ГЦК решеткой. В табл. 17.1 представлены результаты этих вычислений, здесь же приведены данные других расчетов и экспериментальные значения. Видно, что полученные изменения межслоевых расстояний находятся в полном качественном согласии с результатами экспериментов и других расчетов. Менее хорошее количественное согласие с экспериментом наблюдается для поверхности Ni(110). Расхождения с данными вычислений, проведенными в других моделях [9], объясняются различием в построении многочастичных взаимодействий. Расхождение с результатами работы [8], по-видимому, связано как с использованием волновых функций, вычисленных не методом Хартри — Фока, а в приближении локальной плотности, так и с подгонкой параметров по свойствам чистых металлов без привлечения информации о свойствах сплавов этих металлов. Учитывая также довольно большое расхождение в экспериментальных данных, получаемых методами дифракции медленных электронов и обратного резерфордовского рассеяния, можно полагать, что используемая в настоящей работе схема расчета позволит дать качественно правильное описание многослойной релаксации поверхностей с большими индексами.

Для поверхностей с высокими индексами проведены расчеты для Al, Cu, Au, Ag, Ni, Pd, Pt. В качестве примера вычисленной релаксации в табл. 17.2 приведены относительные изменения межслоевых расстояний d_{ij}, полученных для Cu. Анализ представленных данных показывает, что многослойная релаксация поверхностей с большими индексами проявляется значительно сильнее, чем в случае поверхностей

Таблица 17.1. Релаксация поверхностей (111) и (110)

Поверхность	Межслоевое расстояние	Cu	Ni	Ag	Pd	Au	Pt
(111)	$d_{1,2}$	−1,2	−0,4	−1,5	−2,2	−3,5	−3,1
	Другие расчеты						
	[8]	−1,4	−0,5	−1,3	−3,2	−4,2	−4,8
	[9]	−1,8	−0,9	−1,9	—	−2,8	—
	[14]	−4,6	−4,1	—	—	—	—
	Эксперимент	−1,0	от 0,0 до −1,2	0,0	—	—	—
	$d_{2,3}$	−0,1	0,0	+0,1	+0,2	+0,5	+0,4
	Другие расчеты						
	[8]	0,0	0,0	0,0	+0,3	+0,6	+0,8
	[9]	+0,1	0,0	+0,2	—	+0,6	—
	[14]	+0,5	+0,5	—	—	—	—
	Эксперимент	0,0	0,0	0,0	—	—	—
(110)	$d_{1,2}$	−4,5	−2,1	−5,9	−8,3	−13,3	−11,8
	Другие расчеты						
	[8]	−4,9	−2,3	−5,1	−11,3	−15,3	−17,6
	[9]	−4,5	−3,0	−7,2	—	−8,9	—
	[14]	−15,0	−12,3	—	—	—	—
	Эксперимент	от −2,0 до −10,0	от −4,8 до − 9,0	от −5,7 до −9,5	−5,7	−18,0	—
	$d_{2,3}$	+0,2	+0,2	+0,5	+1,0	+2,4	+1,9
	Другие расчеты						
	[8]	+0,2	+0,1	+0,3	+1,2	+2,2	+2,6
	[9]	−0,5	−0,3	+0,4	—	+1,4	—
	[14]	+1,4	0,0	—	—	—	—
	Эксперимент	от −0,3 до −1,0	0,0	от 0,0 до −3,0	—	—	—
	$d_{3,4}$	−0,5	−0,2	−0,3	−0,5	−0,5	−1,6
	Эксперимент	от −2,0 до −6,0	—	—	—	—	—

Примечание. Изменение расстояний $d_{i,j}$ между поверхностными атомными слоями приводится в процентах по отношению к межслоевому расстоянию. Знак минус соответствует уменьшению межслоевого расстояния, знак плюс — его увеличению; экспериментальные данные взяты из работ [15—17].

(100), (110) и (111). Это относится как к величинам d_{ij}, так и к количеству атомных слоев, вовлекаемых в процесс релаксации. Даже для самой простой грани (311) относительное изменение первого межслоевого расстояния в меди почти в 2 раза больше, чем для Cu(110), а количество атомных плоскостей, участвующих в релаксации, увеличилось более чем в 2 раза. Как и для грани (110), релаксация поверхности (311) является осциллирующей. С уменьшением плотности атомов в поверхностном слое нарушается строгая периодичность в чередовании знака изменения межслоевого расстояния. Так, для поверхностей (331), (210) и (211) оба верхних межслоевых расстояния уменьшаются, а для поверхности (332), обладающей наименьшей плотностью, умень-

Таблица 17.2. Релаксация поверхности меди с большими индексами (обозначения соответствуют табл. 17.1)

d_{ij}	(311)	(331)	(210)	(211)	(221)	(310)	(320)	(321)	(322)	(332)
1,2	−8,9	−10,5	−12,0	−10,3	−10,9	−12,2	−13,9	−15,8	−13,7	−15,3
2,3	+3,8	+2,0	−1,0	−5,1	−6,8	−11,1	−8,9	−10,3	−3,5	−3,9
3,4	−3,6	−1,5	+3,0	+7,3	+6,0	+3,3	+3,3	−1,4	−4,0	−3,2
4,5	+2,0	−0,4	−3,3	−5,6	−1,0	+5,7	−8,7	+3,4	−6,2	−8,4
5,6	−1,3	−0,2	+0,4	−1,1	−5,4	−4,2	+10,6	+4,9	+14,0	+12,6
6,7	+0,8	+0,4	+0,7	+3,7	+2,6	−4,1	−6,1	−8,0	−7,0	−0,9
7,8	−0,5	−0,3	−0,6	−2,5	+1,0	+2,3	−1,6	−0,8	−2,8	−5,2
8,9	+0,3	+0,2	+0,2	−0,1	−1,7	+2,0	+3,2	+2,0	−2,8	−3,2
9,10	−0,2	−0,0	+0,1	+1,6	+0,4	−1,7	−4,1	+0,5	+0,3	−4,6
10,11	+0,1	+0,0	−0,1	−1,2	+0,6	−0,8	+4,2	+0,3	+7,6	−6,8
11,12	−0,1	+0,0	+0,1	+0,1	−0,6	+1,0	−1,8	−1,8	−3,5	+2,7
12,13	+0,1	+0,0	+0,0	+0,6	+0,1	+0,5	−0,5	+0,8	−2,0	−1,2
13,14	−0,0	+0,0	−0,0	−0,5	+0,3	−0,6	+1,5	+0,4	−1,2	−2,8
14,15	+0,0	+0,0	+0,0	+0,1	−0,2	−0,2	−1,7	−0,3	+1,2	−2,9
15,16	—	—	—	+0,3	+0,0	+0,4	+1,4	+0,1	+3,3	+2,8
16,17	—	—	—	−0,2	+0,2	+0,1	−0,6	−0,2	−1,9	+2,1
17,18	—	—	—	+0,1	−0,1	−0,2	−0,2	+0,3	−1,2	+0,0
18,19	—	—	—	+0,1	−0,0	−0,0	+0,5	−0,0	−0,4	−1,3
19,20	—	—	—	−0,1	+0,1	+0,1	−0,5	−0,1	+0,9	−1,7

Таблица 17.3. Многослойная релаксация поверхностей Cu(311), Ni(311) и Pt(210)

Показатель	$d_{1,2}$	$d_{2,3}$	$d_{3,4}$	$d_{4,5}$	$d_{5,6}$
Cu(311)					
Эксперимент [18]	−7,3	+3,7	−0,0	—	—
Настоящий расчет [19]	−8,9	+3,8	−3,6	+2,0	−1,3
Расчет [4]	−6,6	+3,1	−2,9	+1,5	−1,0
Расчет [14]	−18,6	+1,1	—	—	—
Эксперимент для Al(311) [20]	−13,0	+9,0	—	—	—
Ni(311)					
Эксперимент [21]	−15,9	+4,1	—	—	—
Настоящий расчет [19]	−4,6	+2,6	−1,8	+1,1	−0,7
Расчет [14]	−15,5	+0,5	—	—	—
Pt(210)					
LEED-эксперимент [22]	−23±4	−12±5	+4±7	−3±7	—
Настоящий расчет [19]	−21,0	−5,3	+5,4	−4,3	+1,3
Расчет [22]	−31	−10	+10	−7	+2
Эксперимент для Al(210) [23]	−15,5± 2,4	−0,8±2,9	+8,9±2,6	−4,4±3,6	−1,2±4,6

шается уже пять межслоевых расстояний. Интересно также, что для поверхностей с наименьшей плотностью изменение межслоевых расстояний, близкое к величине d_{ij}, наблюдается для расстояний, образованных пятым, шестым и седьмым атомными слоями. При уменьшении поверхностной плотности увеличивается относительное изменение межслоевых расстояний, а релаксация захватывает бо́льшее количество атомных плоскостей. Итак, с увеличением атомного номера усиливается релаксация поверхности. Это свидетельствует о важности учета эффектов релаксации при исследовании поверхностных свойств, в первую очередь, для тяжелых металлов.

В табл. 17.3 сравниваются настоящие результаты с известными экспериметальными данными и результатами других расчетов для поверхностей Cu(311), Ni(311) и Pt(210). Здесь же приведены экспериментальные данные для поверхностей Al(311) и Al(210). Как следует из таблицы, полученные результаты находятся в отличном качественном согласии с экспериментом, а в случае поверхностей Cu(311) и Pt(210) наблюдается хорошее количественное согласие. Результаты экспериментов подтверждают осцилляторный характер релаксации поверхности (311) и уменьшение первых двух межплоскостных расстояний поверхности (210). Единственное качественное расхождение между теорией и экспериментом отмечено в изменении $d_{5,6}$. В случае алюминия эксперимент дает уменьшение расстояния между пятым и шестым атомными слоями, в то время как настоящие расчеты свидетельствуют об увеличении его для всех рассмотренных металлов. Это различие, возможно, объясняется другим характером сил связи на поверхности алюминия, чем в случае Cu, Ni, Ag, Pd, Au и Pt. С другой стороны, экспериментальная неточность в определении величины $d_{5,6}$ в несколько раз превышает саму величину $d_{5,6}$.

17.4. Поверхностная энергия

В методе погруженного атома поверхностная энергия σ получается, как правило, заниженной [7, 8]. Однако ее зависимость от типа грани хорошо согласуется с результатами других подходов [5]. Можно надеяться, что использование схемы погруженного атома позволит дать качественно правильную систематику между плотностью атомов в поверхностном слое (и типом грани) и поверхностной энергией.

В табл. 17.4 представлены значения поверхностной энергии для релаксированных и идеальных поверхностей (100), (110) и (111) Cu, Ni, Ag, Pd, Au и Pt. Видно, что поверхностная энергия, рассчитанная методом погруженного атома с использованием волновых функций, полученных в приближении локальной плотности, занижена по сравнению с экспериментальными данными, причем это различие возрастает с увеличением атомного номера элемента. Однако изменение поверхностной энергии в зависимости от типа грани хорошо согласуется с результатами других расчетов. Сравнение энергий для идеальной и

Таблица 17.4. Поверхностная энергия, рассчитанная для релаксированной и идеальной поверхностей, мДж/м²

Металл	Грань	$E_{ид}$	$E_{рел}$	$E_{экс}$ [24]	$E_{экс}$ [1]	Другие расчеты
Cu	(100)	1375	1373	1790	1420—1790	1144[9], 1280[8], 1345[4], 1640[14], 1842[5]
	(110)	1503	1490			1233[9], 1400[8], 1454[4], 1750[14], 1992[5]
	(111)	1267	1264			947[9], 1170[8], 1240[4], 1510 [14], 1746[5]
Ni	(100)	1592	1592	2380	1820—3700	1444[9], 1580[8], 2240[14], 2197[5]
	(110)	1736	1732			1548[9], 1730[8], 2380[14], 2350[5]
	(111)	1460	1459			1153[9], 1450[8], 2080[14], 2058[5]
Ag	(100)	818	814	1240	1140—1500	759[9], 705[8], 950[14]
	(110)	895	880			808[9], 770[8], 1040[4]
	(111)	741	736			620[9], 620[8], 900[14]
Pd	(100)	1215	1195	2000		1370[8], 1740[14]
	(110)	1336	1288			1490[8], 1870[14]
	(111)	1081	1066			1220[8], 1630[14]
Au	(100)	779	731	1500	670—3830	770[9], 918[8]
	(110)	870	775			816[9], 980[8]
	(111)	664	636			624[9], 790[8]
Pd	(100)	1351	1286	2490	1800—2670	1650[8]
	(110)	1504	1373			1750[8]
	(111)	1161	1122			1440[8]

Примечание. В шестой колонке приведены наименьшее и наибольшее значения поверхностной энергии, иллюстрирующие разброс экспериментальных данных.

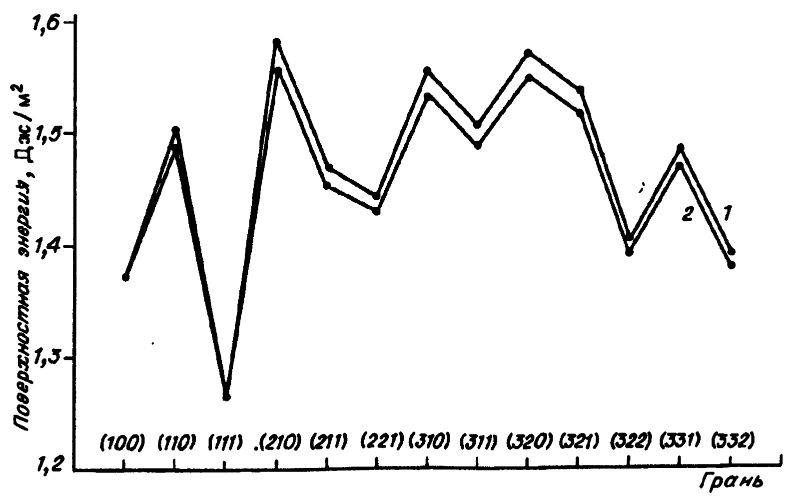


Рис. 17.1. Поверхностная энергия меди для граней различной ориентации в зависимости от плотности атомов в поверхностном слое.
1 — идеальная поверхность; 2 — релаксированная.

релаксированной поверхностей показывает, что для Cu и Ni влиянием релаксации на поверхностную энергию можно пренебречь, поскольку релаксация изменяет σ менее 1 %. Для тяжелых металлов Au и Pt энергия релаксации составляет уже 5—10 % от поверхностной энергии, причем с уменьшением плотности атомов в поверхностном слое увеличивается энергия релаксации. Следует ожидать, что роль эффектов релаксации будет возрастать при расчете поверхностей с высокими индексами, обладающими меньшей атомной плотностью в поверхностном слое.

Из сравнения настоящих результатов с данными других расчетов следует, что вычисленные величины хорошо согласуются с результатами, полученными в рамках простых методов [4, 7, 8], учитывающих многочастичный характер межатомных взаимодействий. Более сложные подходы [5, 14] приводят к лучшему согласию с экспериментом, хотя, как и в настоящих расчетах, в [5, 14] с увеличением атомного номера элемента возрастает разность между рассчитанным и экспериментальным значением σ, взятым из работы [24].

Зависимость поверхностной энергии от типа грани в порядке возрастания индексов Миллера для меди представлена на рис. 17.1. Для большей универсальности в изображении кривых параметр решетки выбран равным единице. Исследования показали, что для всех металлов кривые имеют качественно одинаковый вид. Основное различие связано с энергией релаксации, которая зависит от трех факторов. Она возрастает: с увеличением атомного номера элемента, с уменьшением поверхностной плотности атомов и с увеличением самой поверхностной энергии. Учет энергии релаксации приводит к уменьшению различия в поверхностной энергии разных граней. Интересно, что довольно плавное поведение кривых с уменьшением поверхностной плотности атомов нарушается выбросами для поверхностей (211) и (310), (320) и (321). Возможно, данный эффект связан с тем, что в настоящей работе не учитывается реконструкция поверхности. Можно ожидать, что учет реконструкции поверхности приведет к некоторому изменению вида кривых и, в частности, к сглаживанию резких выбросов.

17.5. Вибрационные состояния на поверхности металлов

В исследованиях поверхностных вибрационных состояний применялась модель тонких пленок. Определение зависимости результатов от толщины пленки проводилось для пленок, содержащих $N = 16$—60 атомных слоев. Анализ показал, что для поверхности с низкими индексами получение надежных результатов достигается при использовании пленки с $N = 16$. Дальнейшее увеличение числа атомных слоев не приводит к изменению числа поверхностных мод, а также к существенному изменению их частот и пространственной локализации. Иначе обстоит дело для плоскостей с высокими индексами Миллера. Например, в случае плоскости (322) оказывается недостаточным

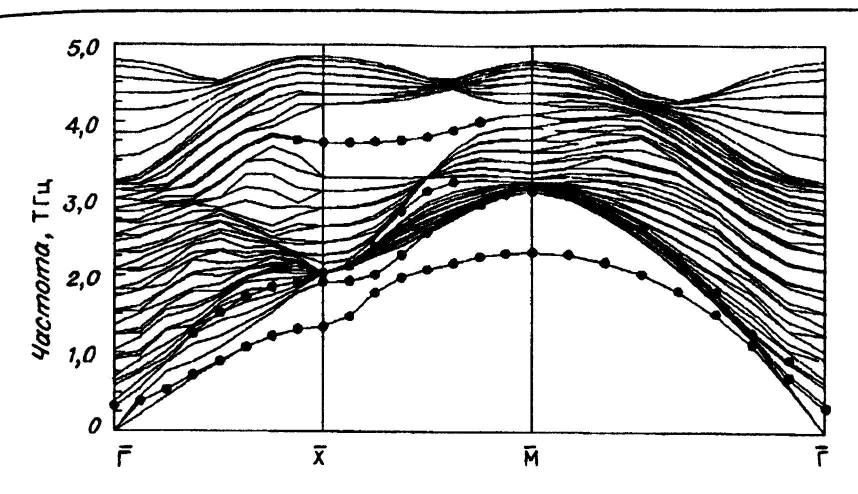


Рис. 17.2. Фононные дисперсионные кривые вдоль линий симметрии поверхностной зоны Бриллюэна для релаксированной 16-слойной пленки Ag (100).
Поверхностные состояния отмечены черными кружками.

использование даже 30-слойной пленки, и приемлемых результатов удается достичь лишь при $N \sim 45$.

В качестве примера рассчитанных вибрационных состояний для граней с низкими индексами на рис. 17.2 приведены полученные фононные дисперсионные кривые вдоль линий симметрии двумерной зоны Бриллюэна для релаксированной 16-слойной пленки Ag(001) [25]. Из рисунка видно, что в точке $\bar{X}$ имеется четыре поверхностных состояния. Нижнее состояние с частотой 1,3 ТГц соответствует поперечным смещениям атомов верхнего слоя в плоскости xy, второе состояние с частотой 1,9 ТГц представляет собой рэлеевскую моду с вертикальными поперечными смещениями атомов поверхностного слоя. Третье состояние с частотой 2,0 ТГц определяется поперечными горизонтальными смещениями атомов второго или третьего атомного слоя в зависимости от используемой модели релаксированной поверхности. В случае релаксации смещения наблюдаются для атомов третьего атомного слоя. Для нерелаксированной пленки или величин $d_{12} = -1{,}3$ %, $d_{23} = +1{,}0$ и $d_{34} = -0{,}8$ % данное состояние локализуется на атомах второго слоя. Этот результат отражает высокую чувствительность отдельных поверхностных состояний к используемой модели релаксированной поверхности. Четвертое состояние располагается в энергетической щели и соответствует продольным смещениям поверхностных атомов. В точке $\bar{M}$ обнаружено три поверхностных состояния: нижнее есть рэлеевская мода с частотой 2,3 ТГц, следующее состояние определяется волной продольных смещений поверхностных атомов с частотой 3,0 ТГц, третье с частотой 3,1 ТГц соответствует вертикальным поперечным смещениям атомов второго слоя. Кроме перечисленных наблюдается состояние в небольшой запрещенной щели в направлении $\bar{X}\,\bar{M}$.

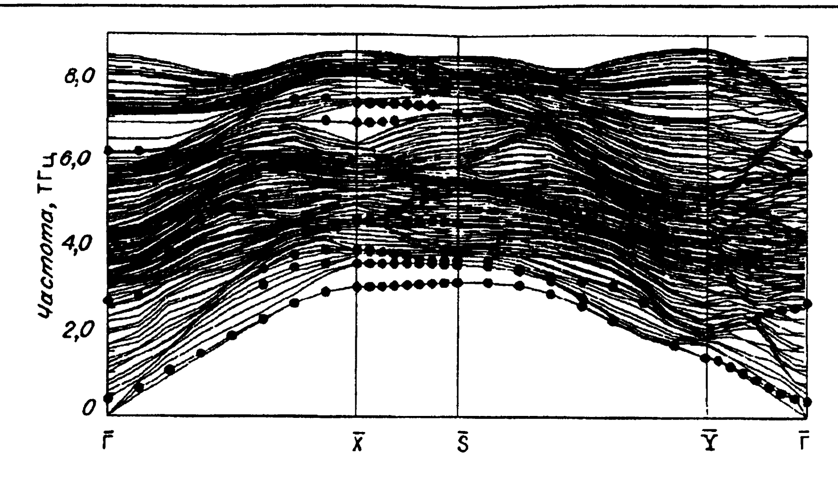


Рис. 17.3. Фононные дисперсионные кривые для релаксированной 48-слойной пленки Al(211).

На рис. 17.3 приведены вычисленные фононные дисперсные кривые для релаксированной 48-слойной пленки Al(211) [25]. Выбор более толстой пленки по сравнению с рассмотренными связан с тем, что межслоевое расстояние в пленке Al(211) меньше соответствующего расстояния в пленках типа (100), (110), (111), и для исключения взаимодействия между поверхностями пленки (211) необходимо учитывать большое количество атомных слоев. Можно видеть, что в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$ имеется ряд поверхностных состояний, нижнее из них характеризуется смещениями атомов поверхностного слоя в плоскости, перпендикулярной волновому вектору с преимущественным вкладом поперечной горизонтальной составляющей. Второе и третье состояния появляются при $k_x > 0{,}5|\bar{\Gamma}\bar{X}|$. Они определяются поперечными колебаниями атомов, в смещениях которых преобладает Z-компонента. В окрестности точки $\bar{X}$ второе состояние локализуется на атомах второго слоя, третье — на атомах поверхностного слоя. Четвертое состояние с частотой 2,7 ТГц в точке $\bar{\Gamma}$ представляет собой резонансную моду продольных смещений атомов первого — третьего слоев. Пятая резонансная мода локализуется в окрестности точки $\bar{\Gamma}$ и определяется в основном поперечными горизонтальными колебаниями двух верхних слоев. Шестое и седьмое состояния являются щелевыми модами с продольными колебаниями атомов второго и третьего слоев соответственно.

В направлении $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ наблюдаются четыре поверхностные моды: нижняя и вторая характеризуются поперечными горизонтальными смещениями атомов, третье состояние локализуется в окрестности точки $\bar{Y}$ и определяется продольными смещениями атомов двух верхних слоев с примесью Z-компоненты. Четвертое состояние служит продолжением соответствующего состояния в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$. Практически все состояния в направлениях $\bar{X}\bar{S}$ и $\bar{Y}\bar{S}$ — продолжения соответствующих

состояний в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$ и $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Имеется только одно состояние, которое начинается в точке $\bar{X}$ и заканчивается в точке $\bar{S}$, частота его в точке $\bar{X}$ составляет 4,5 ТГц.

Из сравнения результатов расчета для релаксированной и нерелаксированной поверхностей следует, что в случае идеальной поверхности: 1) отсутствует верхнее состояние в точке $\bar{\Gamma}$; 2) резонансная мода продольных колебаний с частотой 2,7 ТГц в точке $\bar{\Gamma}$ существует только вблизи этой точки; 3) изменилась область локализации в обратном пространстве четвертого состояния в точке $\bar{X}$ и третьего состояния в направлении $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Релаксация поверхности оказывает существенное влияние на степень локализации поверхностных состояний. Учет ее приводит к меньшей локализации поверхностных состояний в поверхностном атомном слое. Так, в случае идеальной поверхности 53 % нижнего состояния в точке $\bar{X}$ приходится на верхний слой и 34 % — на третий, а в случае релаксированной поверхности 44 % этого состояния локализуется на верхнем слое и 41 % — на третьем.

Таким образом, достигнутые нами результаты выявили существование на поверхностях с низкой степенью упаковки наличие поверхностных мод в точке $\bar{\Gamma}$. Для поверхности (211) обнаружено два состояния в энергетической щели в точке $\bar{X}$. Результаты для поверхности Ag(110) могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных, полученных из работы [16].

* * *

Применение метода погруженного атома к расчету многослойной релаксации поверхностей ГЦК металлов и поверхностной энергии показало, что с уменьшением плотности атомов в поверхностном слое в процесс релаксации вовлекается все бо́льшее количество атомных слоев, а строго осциллирующий характер релаксации нарушается — увеличивается количество первых атомных плоскостей, расстояние между которыми уменьшается. С увеличением атомного номера элемента увеличивается эффект релаксации. В случае тяжелых металлов вклад от релаксации в энергию поверхностей с большими индексами возрастает до 16 %. Сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными для поверхностей типа (310) и (210) дало хорошее согласие теории и эксперимента, что позволяет надеяться на качественно правильное описание структурных и энергетических характеристик поверхностей ГЦК металлов с большими индексами методом погруженного атома.

Глава 18

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Ni_3Al

18.1. Предварительные замечания

Химические соединения металлов с металлами и металлов с неметаллами характеризуются широким спектром уникальных физико-механических свойств: высокими значениями температур плавления, твердости, прочности, тепло- и электропроводности, жаростойкости, термической стабильности внутренней структуры и т.п. Поэтому химические соединения всегда привлекали внимание исследователей в попытках создания новых материалов.

В настоящее время изделия ответственного назначения, например ряд деталей реактивных и газотурбинных двигателей, изготавливают из дорогостоящих никелевых суперсплавов, ниобиевых сплавов, композиционных материалов типа углерод—углерод. Технология изготовления изделий из таких материалов также отличается высокой степенью сложности. При этом технические параметры изделий имеют довольно значительные ограничения, например: недостаточно высокую формоустойчивость в режимах высокоскоростного термоциклирования, сравнительно низкую прочность при температурах выше 1000 °С.

Одним из наиболее перспективных в практическом отношении классом химических соединений являются интерметаллиды. Такие интерметаллические соединения, как алюминиды никеля NiAl и Ni_3Al, отличаются высокими характеристиками жаростойкости, в том числе в условиях высокотемпературных газовых потоков. Однако температурная зависимость прочности интерметаллидов характеризуется резким снижением прочности при температурах выше 500 °С. При этом пластичность интерметаллидов снижается до нуля.

Повышение высокотемпературной прочности интерметаллидов самым тесным образом связано с повышением их высокотемпературной пластичности. Последнее возможно при изменении механизма высокотемпературного разрушения направленным легированием интерметаллида.

Неотъемлемой составляющей идеологии создания жаропрочных композиционных материалов на основе интерметаллических соединений является технология их получения. Во многих отношениях перс-

пективным методом получения интерметаллидов, сплавов и композиционных материалов на их основе является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) интерметаллидов в режиме теплового взрыва при синхронизации процессов синтеза и компактирования конечного продукта реакции. Такое техническое решение обеспечивает равномерное распределение легирующих и инертных (связующих или армирующих) компонентов в объеме материала, получение материалов заданного фазового состава и значительно упрощает технологический процесс изготовления изделий конкретного назначения.

Высокие скорости теплового взрыва и фазовых превращений в порошковой термореагирующей системе создают значительные трудности в управлении технологическим процессом синтеза материалов с заданным уровнем физико-механических свойств. Оптимизация режимов синтеза материалов, которые зависят прежде всего от геометрических параметров реальных порошковых материалов и энергетики реакции синтеза, возможна только при численной обработке компьютерных моделей процесса теплового взрыва.

В настоящей главе представлены математическая модель и численные расчеты зависимости фазового состава конечного продукта синтеза от дисперсности никелевого порошка на стадии структурирования (остывания) термограммы теплового взрыва порошковой смеси никеля с алюминием Ni_3Al. Результаты компьютерного моделирования использованы при оптимизации режимов синтеза интерметаллида Ni_3Al и сплавов на его основе. Приведены результаты исследования влияния легирования на температурные зависимости прочности, пластичности и механизм разрушения СВС интерметаллида Ni_3Ai, полученного технологией СВС в режиме теплового взрыва при одновременном компактировании продукта реакции.

18.2. Влияние дисперсности тугоплавких частиц исходной порошковой смеси на термограмму стадии охлаждения и фазовый состав интерметаллида Ni_3Al

Зависимости теплофизических параметров процесса высокотемпературного синтеза интерметаллических соединений в режиме теплового взрыва исходной порошковой системы являются многофакторными, обусловленными целым рядом характеристик исходной порошковой системы и интенсивностью энергетического воздействия при ее возбуждении: дисперсностью, морфологией и степенью неравноосности порошковых частиц, соотношением содержаний разнородных частиц в порошковой смеси, пористостью порошковой заготовки, наличием инертных (не принимающих прямого участия в реакции синтеза) компонентов и характером их распределения в объеме исходной заготовки, формой и размером порошковой заготовки и ее теплофизическими свойствами, мощностью внешнего источника энергии и т.п. Естественно, что степень влияния каждого из перечисленных начальных условий

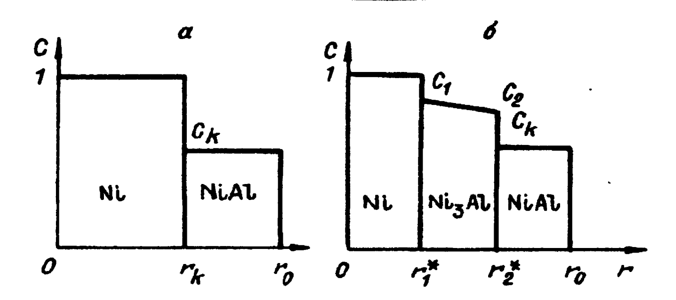


Рис. 18.1. Схема распределения концентрации никеля в элементарной ячейке на стадии остывания системы: $T_1 > T > T_2$ (*а*) и структурирование конечного продукта: $T < T_2$ (*б*).

теплового взрыва на характеристики высокотемпературного синтеза различна. Одним из определяющих вид термограммы теплового взрыва фактором является дисперсность исходных порошковых компонентов, и в первую очередь наиболее тугоплавкой компоненты.

При непрерывном нагреве внешним источником энергии порошковой заготовки состава Ni_3Al происходит инициирование, а затем развитие реакции синтеза интерметаллического соединения в виде последовательного ряда фазовых превращений в соответствии с диаграммой состояния системы алюминий — никель. В момент достижения максимальной температуры разогрева термореагирующая система состоит из частиц интерметаллического соединения NiAl и никелевого расплава.

Считаем, что после того, как система достигла температуры плавления самой тугоплавкой фазы NiAl (T_1), эта фаза растворяется в расплаве, из которого кристаллизуется продукт NiAl. Таким образом, остывающая смесь состоит из никелевого расплава с выделившимися из раствора частицами интерметаллида NiAl.

На рис. 18.1, *а* представлена схема элементарной ячейки данной системы. Радиус ячейки r_0 связан с радиусом исходной частицы никеля r_{Ni} соотношением

$$C_0 r_0^3 = r_{Ni}^3, \qquad (18.1)$$

где C_0 — эффективная концентрация никеля в фазе Ni_3Al.

Количество ячеек в единице объема равно

$$N = \frac{3(1-h)}{4\pi r_0^3}, \qquad (18.2)$$

где h — пористость системы.

Согласно фазовой диаграмме состояния системы Ni—Al [1], в промежутке температур плавления фаз NiAl (T_1) и Ni_3Al (T_2) в остывающей системе между никелем и фазой NiAl взаимодействия нет.

Рассчитаем координату границы r_k между никелем и фазой NiAl. Для этого запишем уравнение баланса массы в элементарной ячейке:

$$r_k^3 + C_k(r_0^3 - r_k^3) = r_{Ni}^3,$$

где C_k — эффективная концентрация никеля в фазе NiAl. Отсюда

$$r_k^3 = \frac{r_{Ni}^3 - C_k r_0^3}{1 - C_k}. \tag{18.3}$$

Уравнение теплового баланса выразится в виде

$$C_V V \frac{\partial T}{\partial t} = NV\Phi - \alpha S(T - T_0) - \sigma S(T^4 - T_0^4) \tag{18.4}$$

с начальным условием первого рода: $t = 0$, $T = T_1$, где C_V — объемная теплоемкость системы; V — объем образца; S — площадь свободной поверхности образца; α — коэффициент теплообмена образца с окружающей средой; σ — коэффициент излучения образца в окружающую среду; t — время; T — температура; T_0 — начальная температура; Φ — скорость тепловыделения в элементарной ячейке.

Когда остывающая система достигнет температуры T_2, в ячейке диффузионным путем [2—4] образуется фаза Ni_3Al (рис. 18.1, *б*). Скорость тепловыделения от образования фазы Ni_3Al:

$$\Phi = Q\rho_{Ni}\frac{dI}{dt}, \tag{18.5}$$

где Q — тепловой эффект реакции образования фазы Ni_3Al в пересчете на единицу массы никеля; I — количество никеля в фазе Ni_3Al; ρ_{Ni} — плотность никеля.

Для нахождения величины I сначала определим координаты границ r_1 и r_2 фазы Ni_3Al:

$$\begin{aligned} (1 - C_1^*)\frac{dr_1^*}{dt} &= D(T)\frac{\partial C}{\partial r}\Big|_{r_{1+0}^*}, \\ (C_2^* - C_k)\frac{dr_2^*}{dt} &= D(T)\frac{\partial C}{\partial r}\Big|_{r_{2-0}^*}, \end{aligned} \tag{18.6}$$

где r — текущая пространственная координата в элементарной ячейке; C_1^*, C_2^* — концентрации никеля на границах r_1^* и r_2^* соответственно; C — текущая концентрация никеля в фазе Ni_3Al; $D(T) = D_0\exp(-E/(RT))$ — коэффициент диффузии никеля в фазе Ni_3Al; D_0 — предэкспонент; R — универсальная газовая постоянная Стефана — Больцмана.

Концентрацию никеля для сферического случая вычислим из уравнения диффузии никеля в фазе Ni_3Al:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D(T)\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right). \tag{18.7}$$

Таким образом, количество никеля I в фазе Ni_3Al равно

$$I = -4\pi \int_{r_2^*}^{r_1^*} r^2 C(r) dr. \qquad (18.8)$$

Зависимости (18.1)—(18.8) позволяют построить термограмму и прогнозировать фазовый состав конечного продукта. Разностные уравнения найдены с помощью формулы Грина

$$\int \int \left(\frac{\partial C}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D(T) \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right) dr\, dt = \int C dr + D(T) \frac{\partial C}{\partial r} dt. \qquad (18.9)$$

Для расчетов применена неявная итерационная схема второго порядка точности с переменным пространственным шагом интегрирования [5]. Использовали следующие исходные данные:

$V = 5 \cdot 10^{-5}$ м^3; $S = 6{,}28 \cdot 10^{-4}$ м^2; $T_0 = 300$ К; $h = 0{,}2$; $\alpha = 10$ Вт/м^2; $\sigma = 2{,}2 \cdot 10^{-7}$ Вт/(м$^2 \cdot$ К^4); $C_V = 2\,816\,485$ Дж/(м$^3 \cdot$ К); $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К); $Q = 2\,441\,193$ Дж/кг; $D_0 = 10^{-7}$ м^2/с; $E = 100\,000$ Дж/моль; $\rho_{Ni} = 8800$ кг/м^3; $C_1^* = (0{,}85 - 0{,}895) \times \left(\frac{T - T_2}{T_2 - T_3} \right) + 0{,}85$; $C_2^* = (0{,}85 - 0{,}895) \left(\frac{T - T_2}{T_2 - T_3} \right) + 0{,}85$; $T_1 = 1911$ К;

$T_2 = 1673$ К; $T_3 = 973$ К; $C_0 = 0{,}867$; $C_k = 0{,}685$.

Температурно-временные зависимости стадии остывания термограмм синтеза интерметаллида Ni_3Al, рассчитанные для различных значений дисперсности никелевых частиц в исходной порошковой смеси, представлены на рис. 18.2. Дисперсность никелевых частиц оказывает заметное влияние на форму профиля термограммы стадии остывания: с увеличением дисперсности частиц никеля от 100 до 20 мкм (кривые *2* и *3*) скорость остывания сначала уменьшается, а при дальнейшем увеличении дисперсности частиц до 2 мкм и выше на профиле термограммы появляется участок практически постоянной температуры (кривая *1*). Это явление свидетельствует о протекании реакции дореагирования, приводящей к более полному фазовому превращению, достижению термореагирующей порошковой системой заданного фазового состава интерметаллического соединения.

Действительно, расчет зависимостей содержания различных фаз (Ni, NiAl и Ni_3Al) в конечном продукте реакции теплового взрыва от дисперсности никелевой компоненты в исходной порошковой смеси показывает, что при дисперсности частиц никеля более 20 мкм создаются условия получения монофазного интерметаллида заданной стехиометрии (рис. 18.3).

Проведенные расчеты позволили целенаправленно сделать выбор порошковых материалов для отработки технологии получения интерме-

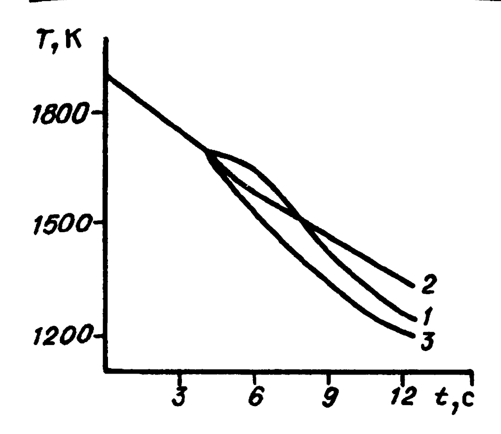


Рис. 18.2. Термограммы стадии процесса остывания и структурирования продукта реакции в зависимости от дисперсности частиц никеля.
1 – *d* = 2 мкм; *2* – 20; *3* – 100 мкм.

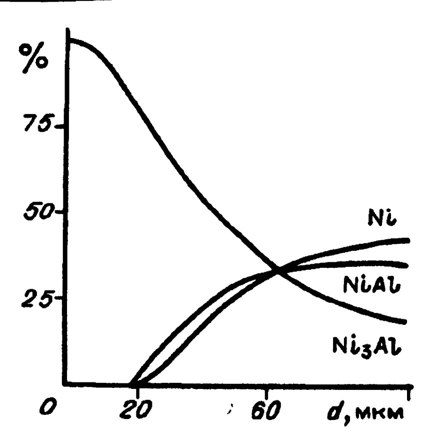


Рис. 18.3. Зависимость содержания Ni, NiAl, Ni_3Al в конечном продукте от дисперсности частиц никеля.

таллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва под давлением с целью исследований его фазового состава, механических свойств и механизма разрушения.

18.3. Механические свойства СВС-интерметаллидов Ni_3Al

СВС-технология, как и любая другая порошковая технология, вносит свою специфику в зеренную структуру, фазовый и химический состав материала. Эти особенности СВС-интерметаллидов не позволяют автоматически переносить на них результаты исследования механических свойств литых и спеченных интерметаллидов.

Выполненные в последнее время исследования позволили не только выяснить общие закономерности и особенности влияния отклонения от стехиометрии и легирования на механические свойства СВС и литых интерметаллидов Ni_3Al, но и получить новую информацию о природе интеркристаллитного разрушения Ni_3Al.

Поликристаллы Ni_3Al стехиометрического состава и при содержании алюминия более 25 ат.%, полученные СВ-синтезом с деформационным компактированием, при 300 К разрушаются хрупко по границам зерен без макропластической деформации [6]. В то же время отклонение от стехиометрии в сторону уменьшения концентрации алюминия с 25 до 24 ат.% приводит к повышению пластичности и при 24 ат.% Al относительное удлинение до разрушения составляет уже около 5 %. Изменяется при этом и тип разрушения с хрупкого интеркристаллитного на смешанный.

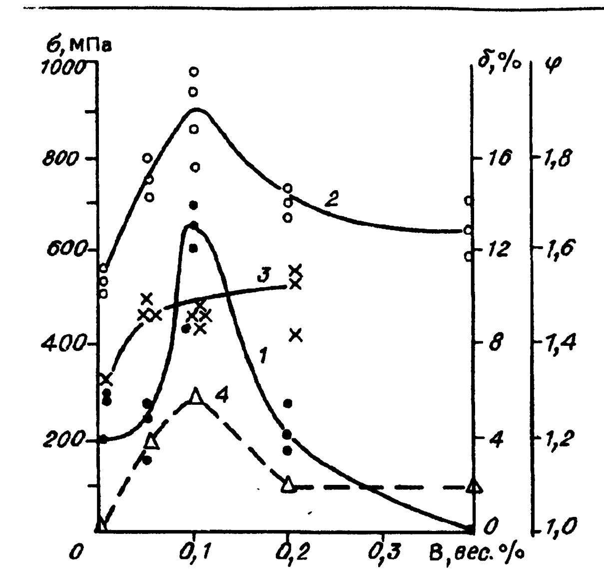


Рис. 18.4. Зависимость относительного удлинения (*1*), временного сопротивления (*2*), предела текучести (*3*) и относительной когезивной прочности границ зерен (*4*) от концентрации бора.

Легирование бором позволило решить проблему низкотемпературной пластичности СВС-интерметаллидов системы Ni_3Al, но не при всех концентрациях алюминия [6]. При содержании алюминия 25 ат.% и больше бор не пластифицирует поликристаллы Ni_3Al. Пластифицирующее влияние бора усиливается при отклонении состава сплава от стехиометрии в сторону уменьшения концентрации алюминия, и эффект низкотемпературной пластификации бором хорошо проявляется при 24 ат.% Al. У этого сплава относительное удлинение до разрушения сначала увеличивается с ростом концентрации бора, а затем уменьшается, и сплавы с содержанием бора 0,4 мас.% и больше разрушаются без макропластической деформации (рис. 18.4). Аналогично изменяется и предел прочности, в то время как предел текучести непрерывно возрастает с ростом концентрации бора. Наибольшие пластичность и прочность достигаются при 0,1 мас.% В.

С ростом концентрации бора до 0,1 % возрастает доля вязкого транскристаллитного разрушения с 10 до 70 %, при содержании бора больше 0,1 % доля вязкого транскристаллитного разрушения уменьшается, т.е. наблюдается корреляция между пластичностью и долей вязкого транскристаллитного разрушения.

У СВС-интерметаллидов Ni_3Al независимо от концентрации алюминия и бора трещины зарождаются на границах зерен. Как показано в [7], в этом случае разрушение произойдет при внешнем напряжении

$$\sigma_в = 0{,}5\sigma_к(r_0/l_0)^{0{,}5}\exp(\sigma_к - \sigma_т)/\theta, \qquad (18.9)$$

где $\sigma_к$ — когезивная прочность границ зерен; l_0 и r_0 — длина и радиус скругления вершины трещины при нулевой пластической деформации; $\sigma_т$ — предел текучести; θ — коэффициент упрочнения. В предполо-

жении, что соотношение параметров трещины r_0/l_0 не зависит от концентрации бора, с использованием теоретически оцененной в [7] когезивной прочности границ зерен в Ni — 24 ат.% Al ($\sigma_к$ = 360 МПа) определено изменение когезивной прочности границ зерен при легировании бором сплавов с 24 и 25 ат. % Al. Оценки показали, что у сплавов (Ni—24 ат.% Al) + B с ростом концентрации бора до предела растворимости когезивная прочность границ зерен увеличивается примерно в 1,3 раза, с появлением на границах зерен боридов она уменьшается и не зависит от концентрации бора (см. рис. 18.4). Аналогичная зависимость когезивной прочности границ от концентрации бора получена и для сплавов стехиометрического состава. Эти данные свидетельствуют о том, что при концентрации алюминия 25 ат.% и меньше бор существенно повышает когезивную прочность границ зерен, а когезивная прочность границ интерметаллид — борид $Ni_{20}Al_3B_6$ меньше, чем границ зерен. Однако, несмотря на это, когезивная прочность границ зерен у сплава стехиометрического состава остается недостаточной для обеспечения совместной пластической деформации зерен.

При любой когезивной прочности межзеренных и межфазных границ совместная пластическая деформация зерен возможна только в том случае, если напряжение старта дислокаций от зернограничного источника не превышает когезивную прочность границы. В упорядоченных сплавах с $L1_2$ сверхструктурой зернограничные источники испускают сверхчастичные дислокации; сопротивление началу их движения определяется необходимостью развертывания антифазной границы в плоскости скольжения и упругим взаимодействием с атомами легирующих элементов и примесей. По теоретическим оценкам для обеспечения совместной пластической деформации соседних зерен произвольной ориентации когезивная прочность границ должна быть не менее 3500 МПа. Эти данные и результаты исследования пластичности позволяют заключить, что у сплавов (76 ат.% Ni — 24 ат.% Al) + B когезивная прочность границ $\sigma_к$ превышает 3500 МПа, а у Ni_3Al стехиометрического состава $\sigma_к$ < 3500 МПа.

Так как наибольший эффект повышения пластичности и прочности СВС Ni_3Al с 24 и 25 ат.% Al наблюдался при содержании в них бора 0,1 мас.%, влияние отклонения от стехиометрии на пластичность и прочность Ni_3Al было изучено на примере сплавов с 0,1 мас.% B [8]. Результаты исследований представлены на рис. 18.5. Оказалось, что повышение прочности с ростом концентрации никеля в сплаве происходит не только без потери пластичности, но и при значительном ее увеличении.

Согласно работе [7] относительное удлинение до разрушения

$$\delta = [0{,}5\sigma_к(r_0/l_0)^{0{,}5}\exp(\sigma_к - \sigma_т)/\theta - \sigma_т]/\theta, \qquad (18.10)$$

т.е. определяется когезивной прочностью границ зерен $\sigma_к$, величиной предела текучести $\sigma_т$ и коэффициента упрочнения θ. Данные об изменении $\sigma_{0,2}$ и θ с отклонением от стехиометрии дают основание полагать,

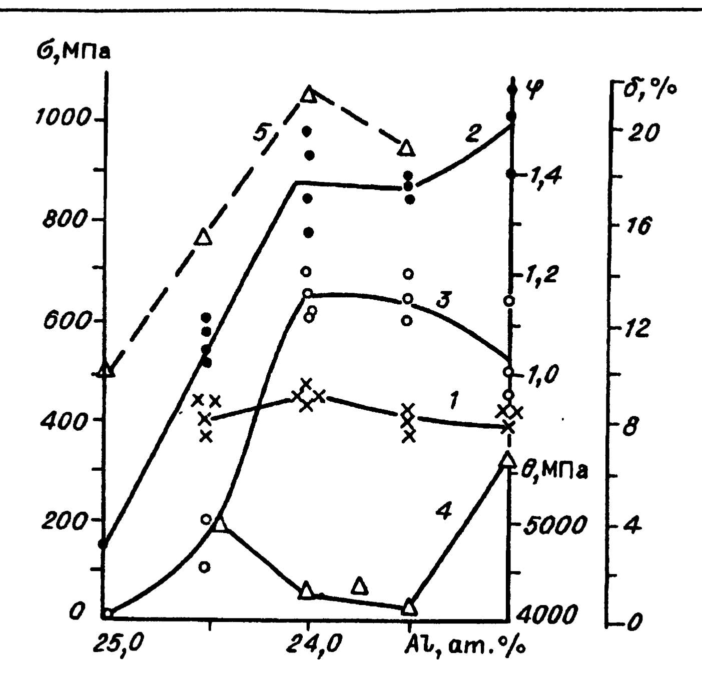


Рис. 18.5. Влияние отклонения от стехиометрии на предел текучести (*1*), временное сопротивление (*2*), относительное удлинение (*3*), коэффициент упрочнения (*4*) и относительную когезивную прочность границ зерен (*5*).

что за рост пластичности при уменьшении концентрации алюминия ответственны два фактора: повышение когезивной прочности границ зерен и уменьшение коэффициента упрочнения.

Как уже отмечалось, разрушение сплава стехиометрического состава по структурному признаку характеризуется как хрупкое интеркристаллитное (фото 1, см. вклейку). У сплава с 24,5 ат.% оно уже смешанное, наряду с хрупким интеркристаллитным наблюдается вязкое транскристаллитное разрушение. Характерны мощные трещины, нормальные поверхности излома; они не являются хрупкими, хотя и проходят в основном по границам зерен; наблюдаются инициируемые трещиной пластические сдвиги, затухающие в соседних зернах. Разрушение сплава с 24 ат.% Al тоже смешанное, но доля вязкого транскристаллитного разрушения значительно больше, чем хрупкого транскристаллитного. На поверхности разрушения тоже трещины, но они развиты не так сильно и более извилистые, чем в сплаве с 24,5 ат.% Al. С понижением концентрации алюминия до 23,0 ат.% доля областей вязкого транскристаллитного разрушения уменьшается.

Хотя доля хрупкого интеркристаллитного разрушения существенно уменьшается при отклонении состава от стехиометрического, зарождение трещин всегда происходит по границам зерен. Это означает, что когезивная прочность $\sigma_к$ части границ зерен остается ниже напряжения

старта дислокаций от зернограничного источника. В данном случае даже незначительное повышение $\sigma_к$ может привести к возможности совместной пластической деформации зерен и смене механизма разрушения.

Изменение когезивной прочности границ при уменьшении концентрации алюминия оценивалось по формуле (18.9) в предположении, что соотношение параметров трещины r_0/l_0 остается неизменным, а при легировании сплава Ni — 24 ат.% Al бором $\sigma_к$ возрастает в 1,3 раза. Получилось, что при уменьшении концентрации алюминия до 24 ат.% когезивная прочность границ зерен непрерывно возрастает. При большем содержании алюминия она хотя и уменьшается, но остается выше, чем в сплаве с 24,5 ат.% Al. Таким образом, характер концентрационной зависимости предела прочности $\sigma_в$ и пластичности δ такой же, как когезивной прочности границ зерен, т.е. $\sigma_к$ играет определяющую роль в изменении $\sigma_в$ и δ при отклонении от стехиометрии.

Следует отметить, что изменение состава сплава более эффективно, чем добавки бора, влияет на когезивную прочность границ зерен. Смена механизма разрушения с хрупкого интеркристаллитного на вязкий транскристаллитный при уменьшении концентрации алюминия до 24 ат.% обеспечивается повышением когезивной прочности границ зерен. Последняя, как показывают теоретические оценки, в Ni_3Al даже стехиометрического состава достаточно высокая.

Эффективность влияния бора на пластичность и прочность СВС-интерметаллида Ni_3Al при разных температурах деформации исследована на примере сплава Ni — 25 ат.% Al. Установлено, что при легировании данного сплава бором аномальная (положительная) температурная зависимость предела текучести сохраняется, как и характер температурной зависимости пластичности (рис. 18.6). Положительное влияние бора на пластичность проявляется до 800 K, при более высоких температурах оно отсутствует.

С изменением температуры меняется тип разрушения не только по деформационному, но и по структурному признакам. Однако в обоих сплавах независимо от температуры деформации трещины зарождаются на границах зерен.

У сплава Ni — 24 ат.% Al повышение температуры деформации с 290 до 700 K приводит к росту пластичности, доля вязкого разрушения при этом не возрастает, но увеличивается локальная пластическая деформация у вершины трещины. Падение пластичности при $T > 800$ K коррелирует с уменьшением доли вязкого разрушения и при $T > 1070$ K разрушение становится полностью хрупким интеркристаллитным. Однако при 1270 K рельеф поверхности зерен сильно усложняется; границы зерен становятся извилистыми, зигзагообразными, у исходных границ появляются мелкие зерна (их диаметр 1—5 мкм), что свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации.

У легированного бором сплава доля вязкого транскристаллитного разрушения при повышении температуры до 670 K практически не

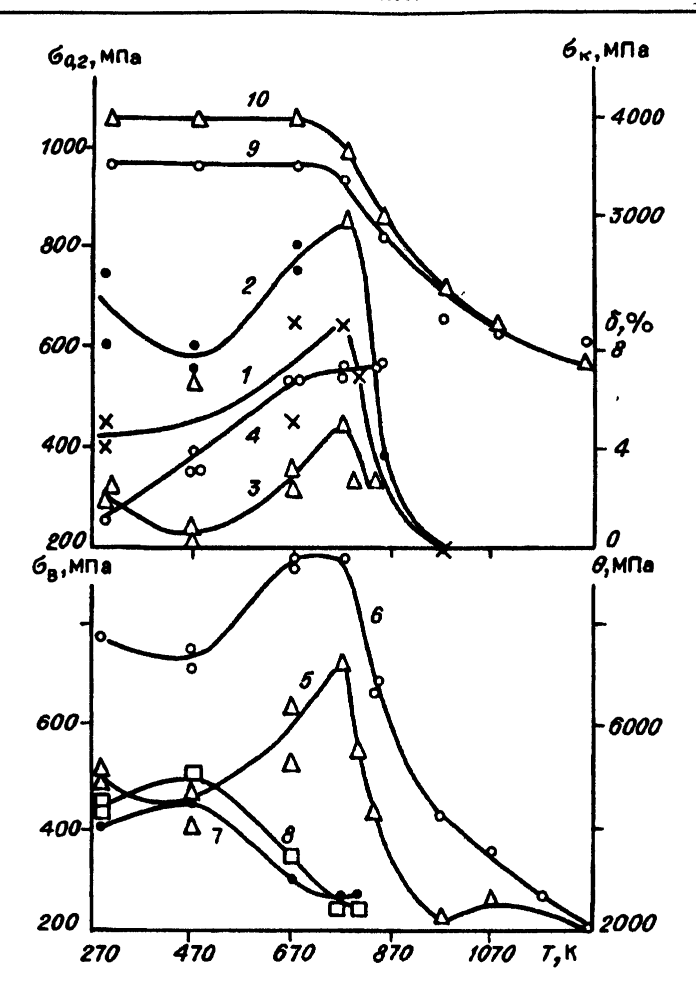


Рис. 18.6. Температурные зависимости относительного удлинения (*1*, *2*), предела текучести (*3*, *4*), временного сопротивления (*5*, *6*), коэффициента упрочнения (*7*, *8*) и когезивной прочности границ зерен (*9*, *10*).

меняется (фото 2) и составляет 60—85 %. Наблюдаются мощные пластические сдвиги у поверхности разрушения.

При температуре 770 К, соответствующей максимуму предела текучести и пластичности, доля вязкого транскристаллитного разрушения резко понижается, но зато в областях интеркристаллитного разрушения увеличивается доля зерен с вязким разрушением.

При 970 К вязкого транскристаллитного разрушения не наблюдается. Присутствуют трещины, нормальные поверхности разрушения. Практически на всех границах зерен виден тонкий волнистый рельеф, свидетельствующий о развитии некоторой локальной пластической деформации. При 1270 К макропластическая деформация отсутствует и

основным типом разрушения является хрупкое интеркристаллитное. Встречается и транскристаллитный скол с мощными полосами разрушения (плоскости вторичного скола).

Сопоставление поверхностей разрушения сплавов Ni — 24 ат.% Al с бором и без него показывает, что доля вязкого разрушения в сплаве с бором в области аномальной температурной зависимости механических свойств выше, чем в сплаве без бора. Падение пластичности при высоких температурах обусловлено увеличением доли хрупкого интеркристаллитного разрушения. При 1270 К бор подавляет динамическую рекристаллизацию у границ зерен. За исключением этого температура одинаково влияет на пластичность и характер разрушения поликристаллов Ni — 24 ат.%Al с бором и без него.

Как следует из уравнения (18.10), температурная зависимость пластичности определяется в совокупности изменением когезивной прочности границ зерен и интенсивности развития локальной пластической деформации у вершины трещины. При низких и средних температурах $\sigma_к$ не должна зависеть от температуры из-за малой диффузионной подвижности компонентов сплава и невозможности изменения их концентрации на границах, соотношение параметров трещины r_0/l_0 при этом также не должно меняться. Тогда согласно (18.9) из отношения значений $\sigma_в$ при температурах T_1 и T_2 получим уравнение для расчета $\sigma_к$ в следующем виде [7]:

$$\sigma_к = \frac{\theta(T_1)\,\theta(T_2)}{\theta(T_1) - \theta(T_2)}\left[\ln\frac{\sigma_в(T_2)}{\sigma_в(T_1)} - (\delta_{T_2} - \delta_{T_1})\right] + \frac{\delta_в(T_2)\,\theta(T_1) - \delta_в(T_1)\,\theta(T_2)}{\theta(T_1) - \theta(T_2)}. \qquad (18.11)$$

Расчеты $\sigma_к$ по экспериментальным значениям $\sigma_в$, θ и δ при $T_1 = 470$ К и $T_2 = 670$ К показали, что у сплава без бора $\sigma_к = 3500$ МПа, а у сплава с бором $\sigma_к = 4000$ МПа. Используя эти значения $\sigma_к$, по формуле (18.9) рассчитаны соотношения параметров трещины r_0/l_0, а в предположении, что r_0/l_0 не зависит от температуры, по экспериментальным значениям $\sigma_в$, σ_1 и θ определена когезивная прочность границ зерен при разных температурах в интервале 290—870 К. Для оценки $\sigma_к$ в области температур 870—1270 К полагали, что θ с дальнейшим ростом температуры не меняется и использовали значения θ при 870 К.

У сплава без бора вплоть до 770 К когезивная прочность границ зерен не зависела от температуры, при $T > 770$ К она уменьшалась с ростом T (см. рис. 18.6). У сплава, легированного бором, когезивная прочность границ не зависела от температуры только до 670 К; при температурах выше 770 К она стала примерно равной когезивной прочности границ зерен нелегированного бором сплава.

При сравнении температурных зависимостей δ и $\sigma_к$ установлено, что $\sigma_к$ в области температур 290—670 К не определяет температурную зависимость пластичности. Согласно (18.10) относительное удлинение

до разрушения δ помимо когезивной прочности границ зерен зависит от предела текучести и коэффициента упрочнения. Предел текучести также не вносит заметного вклада в изменение пластичности, поскольку тогда повышение σ_{02} должно было привести к уменьшению пластичности с ростом температуры. В то же время изменение коэффициента упрочнения объясняет рост пластичности с температурой до максимума предела текучести. Падение пластичности при более высоких температурах связано с изменением $\sigma_к$. Исходя из данных работ [9, 10], оценили когезивную прочность границ зерен в никеле и алюминии, которая составила 4000 МПа для Ni и 1500 МПа для Al. Сравнение этих значений $\sigma_к$ с $\sigma_к$ сплава (Ni — 24 ат.% Al) с бором и без него показывает, что когезивная прочность границ в сплавах системы Ni_3Al достаточно высокая. Она близка к таковой никеля и превосходит $\sigma_к$ алюминия. Используя теоретические значения поверхностной энергии Ni_3Al, полученные в [11] методом модельного функционала электронной плотности, провели аналогичные оценки $\sigma_к$ для сплавов с 24 и 25 ат.% Al. При расчете $\sigma_к$ в Ni_3Al учитывали, что энергия границ зерен в интерметаллиде стехиометрического состава выше энергии границ неупорядоченного сплава на величину энергии антифазной границы. Полученная таким образом когезивная прочность границ зерен в Ni — 24 ат.% Al составила 3600—4000 МПа, в стехиометрическом Ni_3Al — 3000—3200 МПа.

* * *

Результаты исследований дают основание заключить следующее.

Во-первых, низкотемпературное интеркристаллитное разрушение интерметаллидов системы Ni_3Al обусловлено не низкой когезивной прочностью границ зерен, а высоким напряжением начала работы зернограничных источников, испускающих не полные, а сверхчастичные дислокации, сопротивление движению которых примерно в 10 раз больше.

Во-вторых, для СВС-интерметаллидов Ni_3Al характерны те же закономерности влияния отклонения от стехиометрии, легирования бором и температуры деформации на механические свойства и механизм разрушения, что и для литого Ni_3Al.

В-третьих, СВС-технология в режиме теплового взрыва при синхронизации процесса синтеза и компактирования конечного продукта позволяет получить интерметаллиды Ni_3Al с хорошим комплексом механических свойств.

Глава 19

ВЯЗКАЯ КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА: МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ МЕЗООБЪЕМА ПОД НАГРУЗКОЙ

19.1. Предварительные замечания

В последнее десятилетие наметился огромный интерес к созданию материалов на керамической основе, обладающих высоким уровнем механических свойств. Однако темпы научного прогресса требуют нетрадиционного подхода к созданию подобных материалов. Материаловедение развивалось как наука, описывающая свойства существующих материалов — либо имеющихся в природе, либо созданных по интуиции разработчиков. Наука только описывала свойства, искала глубинную связь между макро- и микроскопическими свойствами, а иногда их удавалось предсказать. Попытки конструировать материал уже делались, когда несколько лет назад велись работы по программам по созданию материалов "с наперед заданными свойствами". Однако существенных результатов получено не было, пока методология конструирования материалов оставалась в рамках традиционных представлений. Положение усугублялось тем, что создание новых материалов традиционными подходами требует огромного числа экспериментов, что не всегда оправдывается экономически.

В настоящей работе, согласно представлениям и идеям, развитым в гл. 1, 9, 14 [1—3] данной книги и в работах [4—6], материал рассматривается как иерархически организованная и самоорганизующаяся под внешними воздействиями система структурных уровней деформации и разрушения различных масштабов. Эта новая концепция позволила объединить методы и средства механики и физики деформируемого твердого тела, теоретического материаловедения и вычислительных методов для непротиворечивого описания поведения материала на микро-, мезо- и макроуровнях [4]. Все структурные особенности керамического материала как композита явно учтены на мезоуровне. Таким образом, представительный мезообъем в целом характеризует поведение макрочастицы, а деформация и разрушение в каждой точке мезообъема обусловлены процессами, развивающимися на микроуровне. В частности, для создания вязкой высокопрочной керамики необходимо учесть и реализовать в материале ряд механизмов ее упрочнения, их комбинацию и иерархию на структурных уровнях разных масштабов — от нано- до миллиметров. Например, в работе [5] показано, что специальной термообработкой в керамике на основе стабилизированного

диоксида циркония можно реализовать комбинированный механизм упрочнения как за счет трансформационного превращения, так и благодаря высокой вязкости непревращаемой части материала. Это позволяет получить керамический композит, сохраняющий свои свойства при повышении температуры в широком температурном интервале.

В работе [6] установлено, что за основные механические свойства создаваемого композита ответственна структурная неустойчивость кристаллической решетки одного из компонентов. Проведенный комплекс исследований формирования свойств композитов со структурно-неустойчивой связкой позволил выделить два основных фактора. Первый — неоднородный характер деформации связующей фазы, способной к изменению структуры под действием внешнего напряжения, вызывает ее превращение, но превращение до различных степеней вслед за степенью деформации. Причем чем сильнее неоднородность напряженного состояния и чем больше пластичность материала связки за счет превращения, тем сильнее будет обеспечена дисперсность структуры связующей фазы. Второй фактор — совместное действие превращения и стесненности деформации в композите приводит к существенному повышению напряжения мартенситного сдвига в процессе деформации, т.е. к упрочнению материала связки. Указанные факторы являются определяющими в природе формирования свойств этих композитов. Там же показано, что в подобных материалах меняется механизм упрочнения, появляется квазиаморфная структура, в результате чего заметно повышаются прочность и вязкость разрушения. Данные эффекты проявляются как при статическом, так и динамическом нагружениях.

Физический смысл применения структурно-неустойчивых связок в композитах состоит в понижении масштаба структурного уровня пластической деформации за счет формирования в процессе неоднородного нагружения микрокристаллической структуры связующей фазы. При нагружении образуется особая структура микротрещин, обеспечивающая дополнительный канал диссипации внешней энергии и, как следствие, повышение вязкости материала.

При этом выполняются закономерности в иерархии структурных уровней—пластическое формоизменение в связующей фазе на низком структурном уровне сопровождается поворотом зерен (или групп зерен) на более высоком уровне.

Цель настоящей работы — развитие компьютерной модели керамического композита и изучение поведения мезообъема при сложном нагружении керамического композита с учетом разрушения и структурных фазовых превращений в одном из компонентов.

19.2. Описание модели

Общая постановка задачи о пластическом деформировании и разрушении материалов под нагрузкой дана в первых главах настоящей книги [1, 2]. Материал представлен как иерархически организованная система

структурных уровней деформации и разрушения. Развито математическое описание, которое включает в рассмотрение три масштабных уровня. Методика расчета повреждений (мезотрещин) в среде разработана М.М. Немировичем-Данченко и Ю.П. Стефановым и коротко изложена в [2]. Показано [1—3], что ключевую роль для понимания развития процессов деформации и разрушения играет описание поведения представительного мезообъема материала. В данной главе приведены результаты численных расчетов поведения под нагрузкой такого представительного мезообъема керамического композита.

Как объект исследования процессов деформации и разрушения структурно-неоднородных сред керамический композит чрезвычайно удобен. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, представительный мезообъем керамического композита может быть представлен смесью нескольких материалов — матрица и упрочняющие частицы, и задана прочность связи по границам твердых включений и материала матрицы. Если прочностные характеристики такой матрицы и упрочняющих частиц известны, то расчеты выполняются на основе классических моделей механики сплошных сред [4, 7]. Во-вторых, реакция на внешнее воздействие такого представительного мезообъема с хорошей степенью точности может быть промоделирована с помощью уже разработанного математического аппарата [2, 4, 8, 9].

Существенным моментом при моделировании механического поведения материала на мезоуровне является явный учет наиболее характерных неоднородностей его структуры. Для этого использовались оптические фотографии шлифов образцов керамических композиционных материалов и физико-механические характеристики, определенные экспериментально и из литературных данных.

Таким образом, с учетом полученных для разных типов керамической матрицы данных необходимо изучить влияние типа матрицы — со стабильной кристаллической структурой и структурно-неустойчивой — на прочность и разрушение керамического композита, а также особенности напряженно-деформированного состояния реального керамического композита. Обе задачи важны для решения проблемы компьютерного конструирования конструкционных керамических композитов различного назначения, так как позволяют выяснить основные особенности неупругого поведения керамического композита под нагрузкой за счет фазовых превращений, установить роль концентраторов напряжений как в развитии фазовых превращений, так и в разрушении материала.

Представительный мезообъем керамического композита опишем как некую область, в которой явно учтены неоднородности внутреннего строения: матрица, твердые частицы, границы фрагментов (рис. 19.1). Пусть каждая точка данной области способна деформироваться и аккомодировать к соседям, пока не выполнится определенный критерий разрушения. (В такой постановке задача упрощается.) Схема деформирования материала в каждой точке такова, что обеспечивает аккомодацию, если не выполнен критерий по разрушению. Это позволяет применять критерий текучести Мизеса или любой другой, когда материал выходит из упругой области. Аккомодация частиц керамического

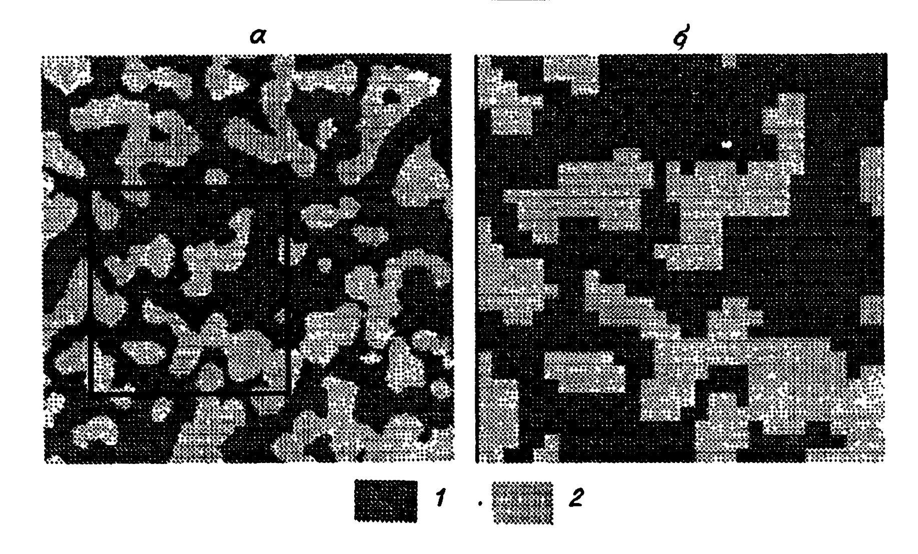


Рис. 19.1. Фотография шлифа керамического композита ZrO_2—Al_2O_3.
Рамкой (*а*) выделен участок, который представлен дискретно (*б*) после разбиения на четырехугольные элементы; *1* — матрица ZrO_2; *2* — твердые включения Al_2O_3.

материала к соседям обеспечивается: упругими деформациями матрицы и твердых включений; неупругим формоизменением материала, например за счет фазовых превращений, которые могут развиваться в локальных областях материала (или даже охватывать значительную часть объема), если напряжение в них достигнет значений, при которых такое фазовое превращение становится возможным; за счет раскрытия мезотрещин в материалах матрицы, в твердых включениях или по границам в зависимости от особенностей напряженно-деформированного состояния мезообъема керамического композита.

Для выполнения расчетов необходимо дискретное представление структуры. Проблема дискретизации, т.е. введение начальных данных для расчета, решается следующим образом. С помощью сканера изображение на фотографии переводится в файл графического формата, которое обрабатывается с целью явной прорисовки характерных деталей, которые необходимо учесть при проведении расчетов.

Примером такой обработки может служить рис. 19.1, *а*, где показан участок поверхности керамики с матрицей из ZrO_2 и упрочняющими включениями из Al_2O_3. Благодаря специальной обработке четко выделяются отдельные элементы структуры, которые однозначно определены: либо это матрица, либо включение. Рамкой выделен участок, который мы назовем картой образца. Размеры этого участка определяются исходя из компромисса между достаточным количеством структурных элементов, входящих в расчетную область, и количеством расчетных ячеек, описывающих каждый структурный элемент.

Рис. 19.1, *б* показывает одну из характерных карт, для которых были выполнены расчеты. Непрерывные функции параметров заменены сеточными, т.е. карты разбиты на квадратные элементы. Для проведения тестовых расчетов использовалась довольно грубая дискретизация — расчетная сетка с большим пространственным шагом, позволяющая сравнительно быстро отработать модель, изучить различные способы графической обработки результатов счета, разработать методы анализа цифровых массивов. В то же время эти расчеты хорошо отражают качественную картину процесса деформирования.

Результаты расчетов представлены также графически в виде полей: скалярных (плотность, энергия, работа), векторных (скорости, ускорения, смещения) и тензорных (напряжения, деформации), что позволяет проанализировать степень неоднородности распределения внутренних напряжений и деформации в образце. Важно выявить области наиболее опасных концентраторов напряжений, превышение уровня напряжений в области концентраторов над их средними значениями. Особенно важно выяснить, в каком напряженно-деформированном состоянии оказываются твердые включения и насколько эффективно они нагружаются.

Поведение материала моделировали в плоской (двухмерной) постановке, считая, что реализуется плоское деформированное состояние мезообъема. Конечно, это идеализация, но выполнение трехмерных расчетов требует значительного увеличения времени на их проведение и обработку получаемых результатов.

При проведении расчетов рассматривали случаи растяжения, сжатия и сдвига, а также комбинации этих способов простого нагружения выбранного мезообразца. При этом явно учитывается влияние на напряженно-деформированном состоянии неоднородности среды, а именно — различие свойств материалов матрицы, зерен (включений) и границ раздела между ними.

Граничные условия задавали на прямоугольном контуре, ограничивающем выделенный мезообъем. Они ставились таким образом, чтобы реализовать, например, условие растяжения либо сдвига в выделенной области, либо задавали комбинации сдвигов, растяжения и сжатия по границам, для реализации сложного нагружения мезообъема как макрочастицы (заметим, что внутри мезообъема из-за неоднородности внутреннего строения всегда в точке реализуется сложное нагружение).

В расчетах использовались упругие характеристики, которые приведены ниже:

Материал	Плотность, г/см^3	Модуль Юнга, Мбар	Модуль сдвига, Мбар	Скорость звука объемная, см/мкс	Предел упругости, Мбар	Ссылка
Матрица ZrO_2	5,71	2,20	0,8384	0,567	0,022	[10]
Включение Al_2O_3	3,969	3,30	1,317	0,814	0,058	[11]

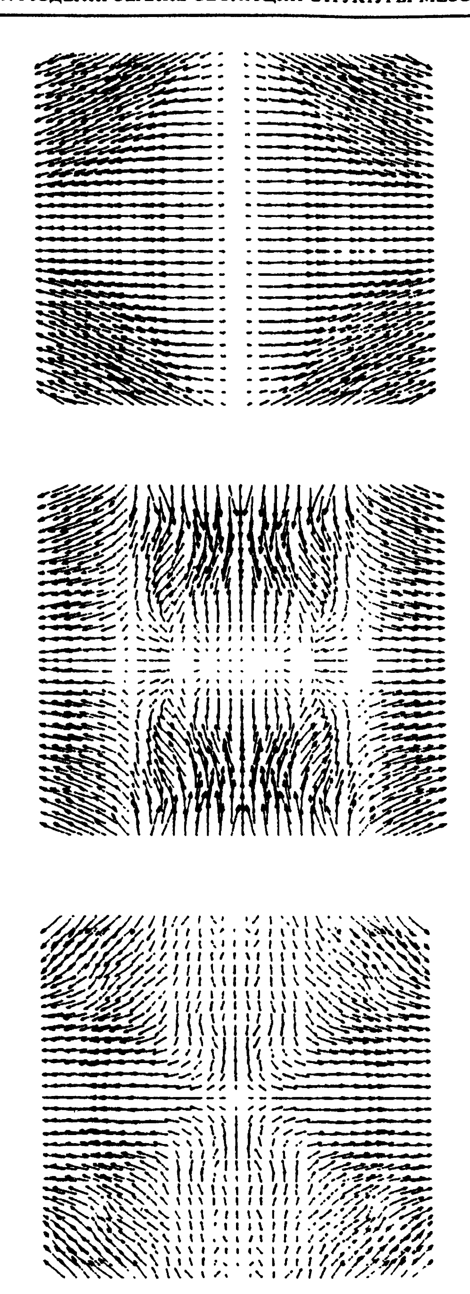


Рис. 19.2. Эволюция поля скоростей для трех последовательных времен в процессе растяжения пластины из однородного материала.

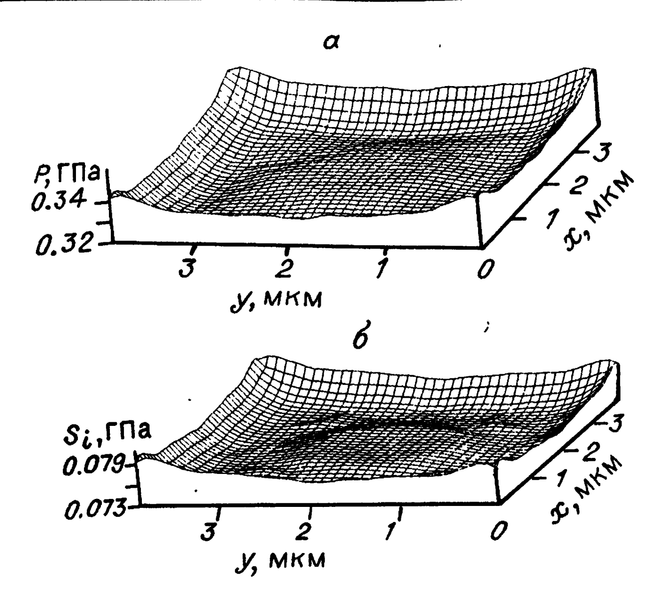


Рис. 19.3. Симметричная картина распределения давления (*а*) и интенсивности напряжений (*б*) при всестороннем сжатии однородной пластины.

Известно, что высокопрочные материалы характеризуются хрупким типом разрушения. Существует масса критериев разрушения материала, используемых для оценки их прочности. Наиболее часто применяются полиномиальные критерии прочности в напряжениях, которые формально совпадают с критериями пластичности типа Мизеса — Хилла. Исходя из этого, для решения поставленной задачи бралась модель упруго-идеальнопластического тела с оценкой начала пластичности в первом приближении (начало разрушения) по критерию Мизеса.

Задача решалась как в динамической, так и в квазистатической постановках. Описание динамической постановки задачи и алгоритма ее численного решения приведено в гл. 4 настоящего издания, а также в работе [4]. Квазистатическая постановка задачи и вариационно-разностная схема ее решения методом касательной линеаризации определяющих соотношений даны в гл. 14 [2].

На рис. 19.2 приведены поля скоростей при растяжении с постоянной скоростью однородного образца, а на рис. 19.3 — распределение давления P и интенсивности напряжений S_i в однородном образце при всестороннем сжатии. Сложная симметричная картина на рис. 19.1 получается из-за отражения волн от свободных поверхностей в виде волн разгрузки. Подобные картины характерны для распределения и эволюции упругих полей в плоской пластине при растяжении либо при всестороннем сжатии.

19.3. Модельные расчеты упруго-вязкопластического поведения мезообъема вязкого конструкционного керамического композита

Вязкая конструкционная керамика с матрицей на основе диоксида циркония, стабилизированная, например, итрием, и с твердыми включениями (Al_2O_3) обладает высокими прочностными характеристиками. Под нагрузкой такая матрица претерпевает фазовый переход мартенситного типа, который начинается в областях концентрации напряжений и приводит к заметному формоизменению в этой локальной области. Подобное формоизменение есть по сути неупругая деформация, в результате которой высокие локальные напряжения эффективно релаксируют. С другой стороны, вязкое поведение матрицы способствует передаче нагрузки на твердые включения. Таким образом, мезообъем материала образует демпфирующую структуру, способную диссипировать подводимую энергию и выдерживать большие нагрузки за счет снижения уровня концентрации напряжений и их перераспределения внутри мезообъема. Подтвердим изложенное расчетами.

Поскольку керамический композит не способен к заметным деформациям, для визуализации результатов рассмотрим модельный материал. Пусть прочностные характеристики (упругие модули, пределы текучести и т.д.) модельного материала остаются теми же, что и у реального материала (ZrO_2 — матрица, Al_2O_3 — твердые включения), а способность к деформированию увеличим на порядок. Такое представление позволит визуализировать результаты расчетов и непосредственно наблюдать возникновение и динамику мезотрещин. Для сравнения расчеты проводились для материала с демпфирующей матрицей, способной к фазовому превращению (рис. 19.4, кривая *2*), и с обычной

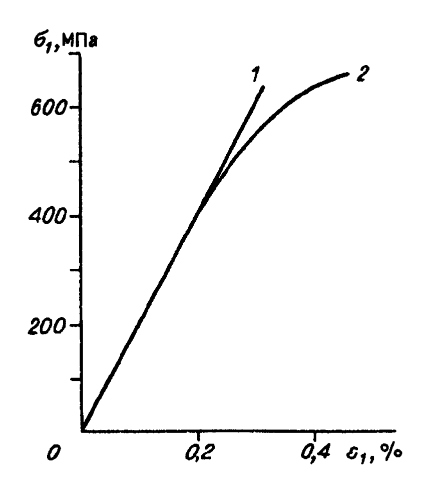


Рис. 19.4. σ—ε-диаграммы.
1 — матрица, не способная к фазовому превращению; *2* — демпфирующая матрица с фазовым превращением.

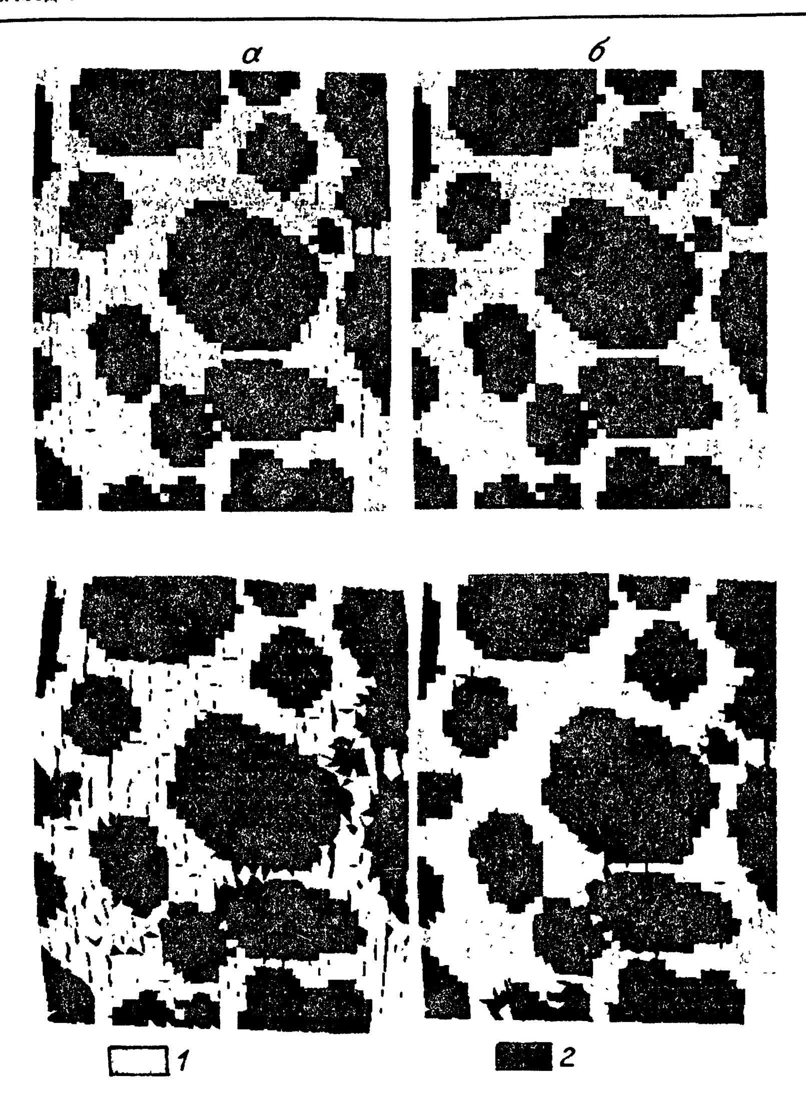
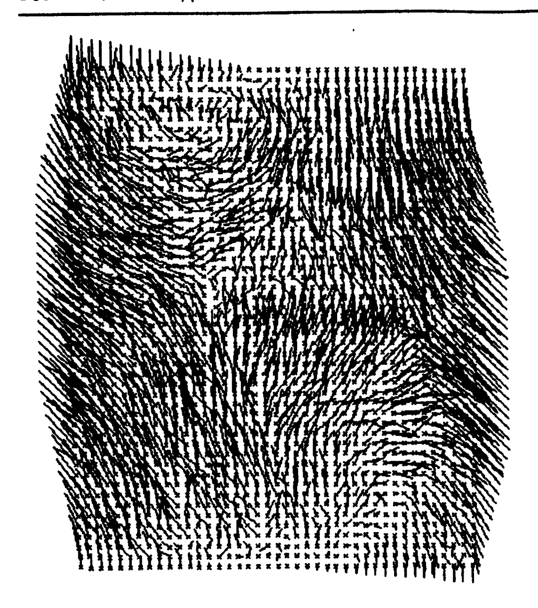


Рис. 19.5. Модельный расчет процесса разрушения керамического композита.

а — обычная матрица; *б* — структурно-неустойчивая. *1* — матрица; *2* — включения. Черным показаны мезотрещины; в композите со структурно-устойчивой матрицей растрескиваются как зерна, так и матрица.

матрицей (кривая *1*), для которой после некоторой предельной деформации наступает хрупкое разрушение.

На рис. 19.5 показана картина разрушения мезообъемов материала с различными матрицами для двух последовательных времен t_1 и t_2. Реализован случай сложного нагружения (комбинация растяжения, сжатия и сдвига).



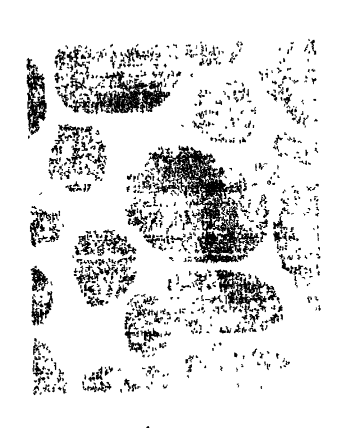


Рис. 19.6. Поле скоростей на стадии предразрушения при сложном нагружении. Справа – карта образца (такая же, как и на рис. 19.5).

Если для случая обычной матрицы материал можно считать полностью разрушенным, то для структурно-неустойчивой матрицы, несмотря на разрушение включений, материал не теряет полностью несущей способности за счет слабоповреждаемой матрицы. Очень характерным оказывается поле скоростей на стадии предразрушения (рис. 19.6). Материал матрицы как бы обтекает верхнее крупное зерно, оно в дальнейшем оказывается слабо разрушенным. Центральное крупное зерно прорезывается сдвиговой деформацией. Поток материала матрицы и мелких зерен в правой верхней части в дальнейшем приводит к интенсивному разрушению материала и развитию поворотов в этой области. На серии рисунков для последовательных времен $t_1 - t_4$ (рис. 19.7) можно видеть, как маленькое зерно (отмечено стрелкой), вовлеченное в течение материала, поворачивается на значительный угол.

Основная работа деформации для случая структурно-неустойчивой матрицы сосредоточена в материале матрицы. Работа деформации $(\sigma_{ij}\varepsilon_{ij})$, представленная на рис. 19.8, четко прорисовывает характерные структурные элементы мезообъема, а большие ее значения в центральном зерне связаны с работой предразрушения и развитием сдвиговой деформации в центре этого зерна (см. рис. 19.6); на поле скоростей наблюдается заметный градиент смещений в этой области.

Для более детального описания характера течения и выявления роли концентраторов напряжения можно в увеличенном масштабе рассмотреть поведение локальной области, в которую попадают только несколько зерен (на рис. 19.9 два контактирующих зерна). Расчеты выполнены

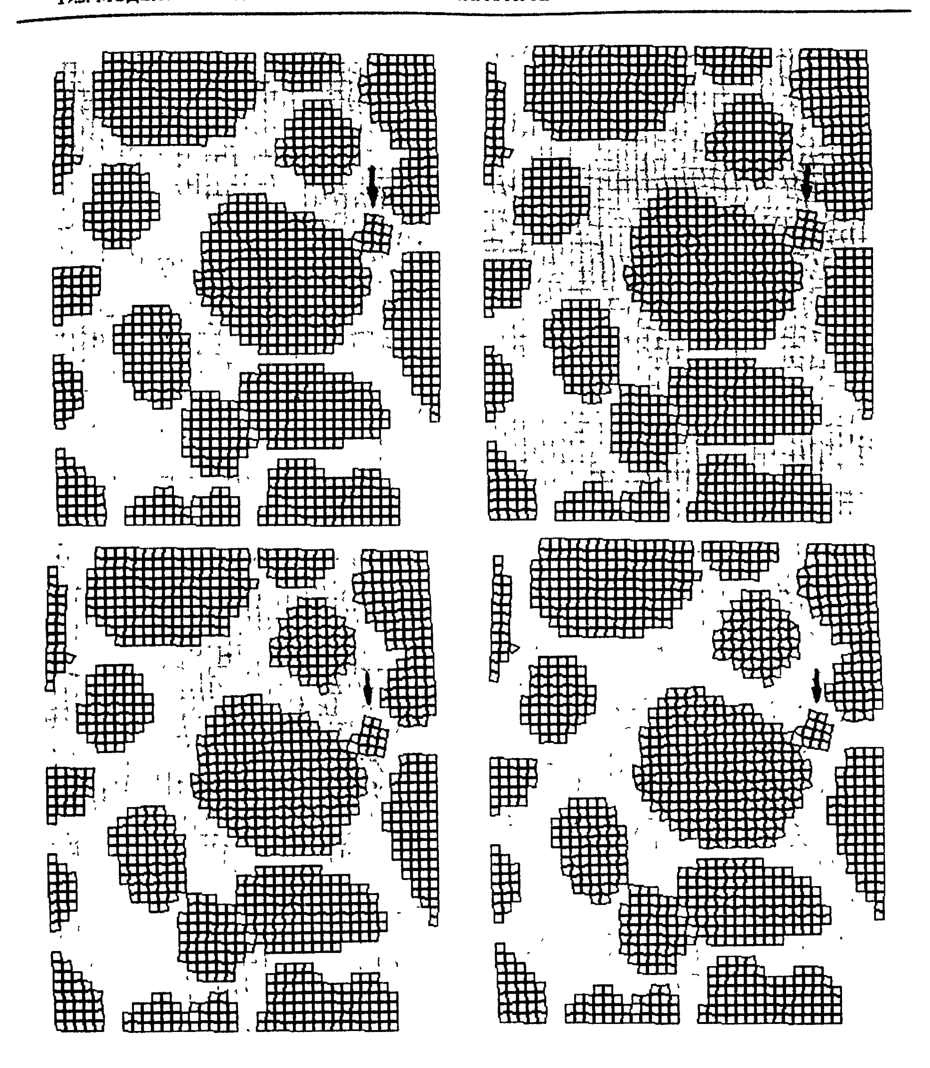


Рис. 19.7. Развитие поворотов зерен (самое маленькое зерно имеет максимальный угол поворота).

Первоначально прямоугольная регулярная сетка с ростом степени деформации существенно искажается.

путем решения динамических уравнений (гл. 4) для плоского двумерного течения. В результатах расчетов, приведенных на рис. 19.9—19.11, путем соответствующего задания граничных условий реализованы условия всестороннего сжатия, возникающие при течении материала матрицы вокруг маленького зерна. Уровень интенсивности напряжений во включениях значительно выше, чем в окружающей матрице. Картина напряженного состояния (распределение среднего давления и интен-

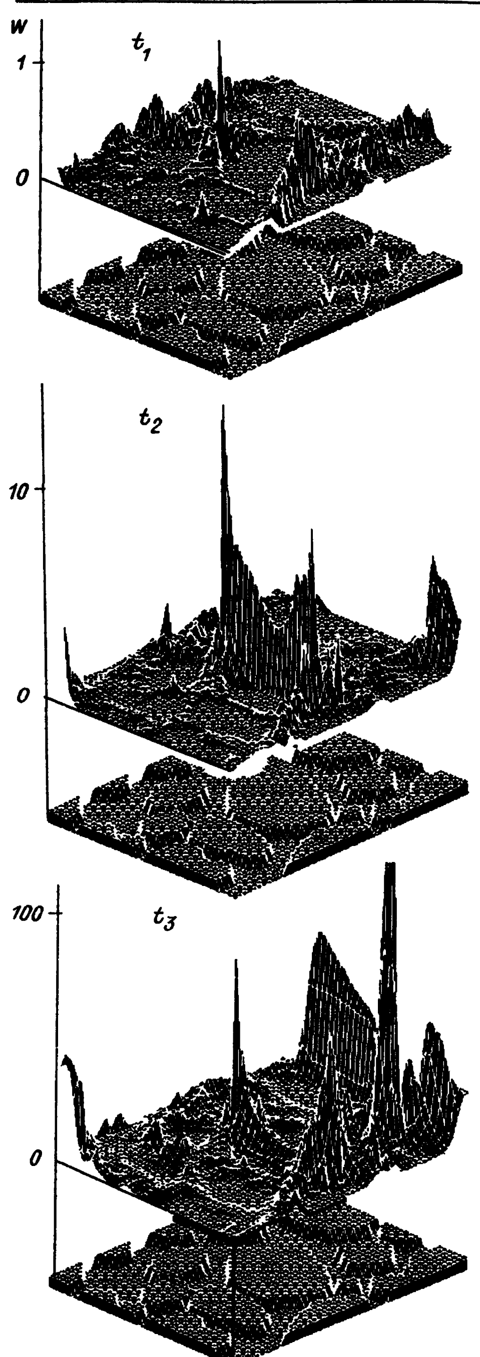


Рис. 19.8. Работа деформации (*W* — отн. ед.) для трех последовательных моментов времени.

Снизу от поверхности работы деформации — карта образца; включения приподняты над плоскостью матрицы.

сивности напряжений — рис. 19.10) воспроизводит исходную неоднородность структуры (см. рис. 19.9).

Сложное поле напряжений, получившееся в результате особенностей нагружения и неоднородности структуры, порождает сложную картину фазовых превращений в матрице композита (рис. 19.11). Начинаясь в областях повышенной концентрации напряжений, переход от фазы 1 к фазе 2, показанный через градации оттенков серого цвета, охватывает практически весь материал матрицы по мере нарастания нагрузки.

В квазистатической постановке [2] были выполнены расчеты упругопластического деформирования мезообъема (см. рис. 19.1). Они соответствуют реальному процессу и реальным прочностным характеристикам матрицы из диоксида циркония ZrO_2 и твердым включениям Al_2O_3. Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 19.12. Общая деформация образца примерно на порядок меньше, чем в локальных областях матрицы вблизи концентраторов напряжений. На ранних стадиях деформирования, когда все деформации почти упруги, поля напряжений и деформации сильно неоднородны (рис. 19.12, А). Наибольшая концентрация напряжений обусловлена особенностями мезоструктуры (см. рис. 19.1) и связана с границами раздела. При больших степенях деформации, когда наблюдается неупругое



Рис. 19.9. Карта образца с двумя зернами (зерна — более темные).

поведение матрицы (рис. 19.12, Б), в областях, занятых матрицей, напряжения отрелаксировали до некоторого среднего уровня предела текучести (рис. 19.12, Б, *а*). Именно в этих областях (т.е. в матрице) наиболее развиты деформации (рис. 19.12, Б, *б*). Деформация сильно локализована, на рис. 19.12, Б, *б* образовались две полосы интенсивных сдвигов ("хребты"). Поле интенсивности деформаций существенно неоднородно. Нагружение жестких включений со стороны матрицы осуществляется практически только за счет неоднородности распределения по границам включений гидростатической компоненты напряжений в матрице. С этим связано также то обстоятельство, что с развитием пластического течения возможной схемой продолжающегося нагружения становится только кинематическая схема.

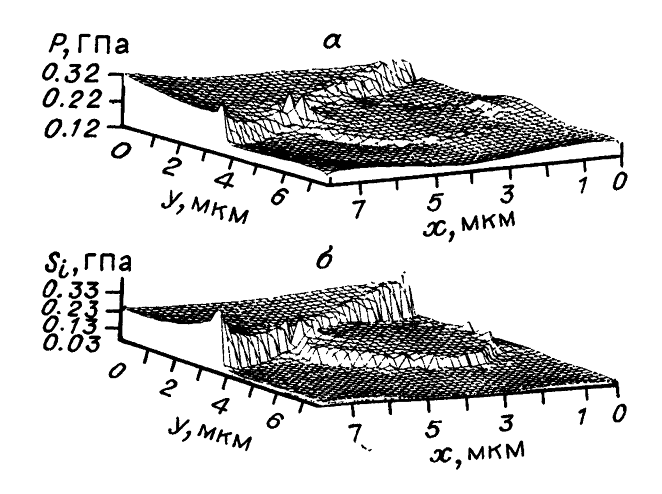


Рис. 19.10. Распределение давления (*а*) и интенсивности напряжений (*б*) при всестороннем сжатии образца с двумя зернами.

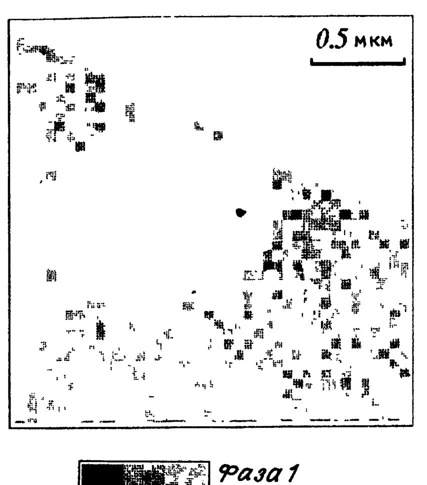


Рис. 19.11. **Фазовый переход в матрице.**

Начальная фаза более темная, различие в цвете означает различие порогов фазовых переходов. Начальное состояние (вверху) и три последовательных состояния для различных уровней приложенной нагрузки.

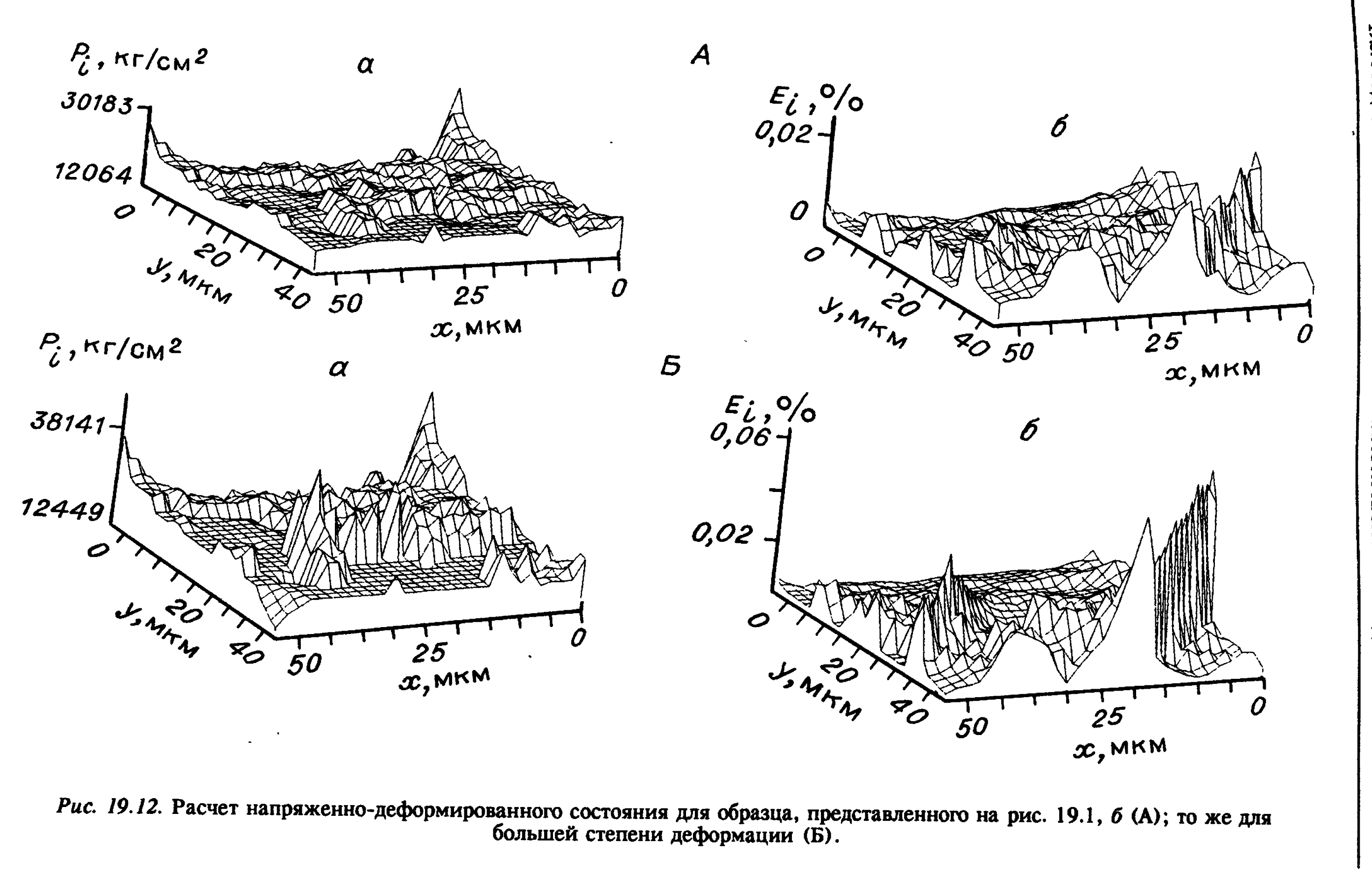


Рис. 19.12. Расчет напряженно-деформированного состояния для образца, представленного на рис. 19.1, *б* (А); то же для большей степени деформации (Б).

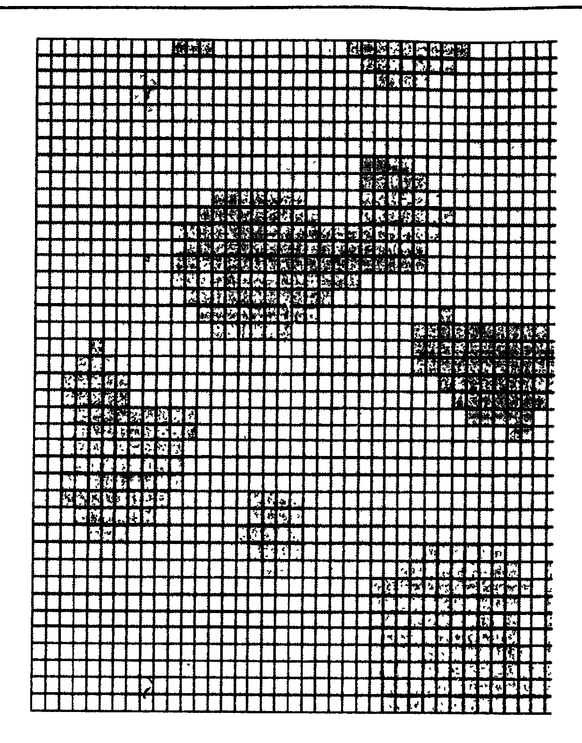


Рис. 19.13. Карта образца.

При растяжении за верхнюю грань нижняя жестко закреплена, боковые поверхности свободны.

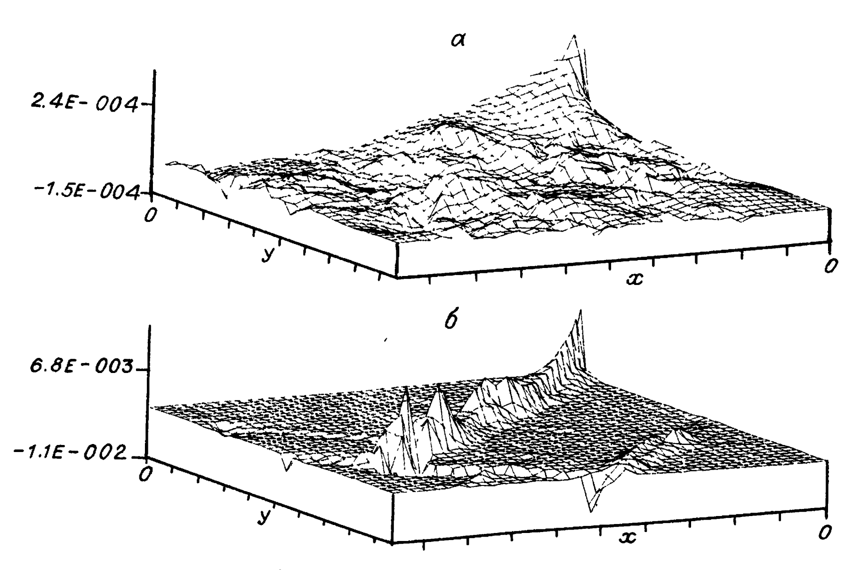


Рис. 19.14. Деформация (в процентах).

а — начальная стадия; *б* — более поздняя.

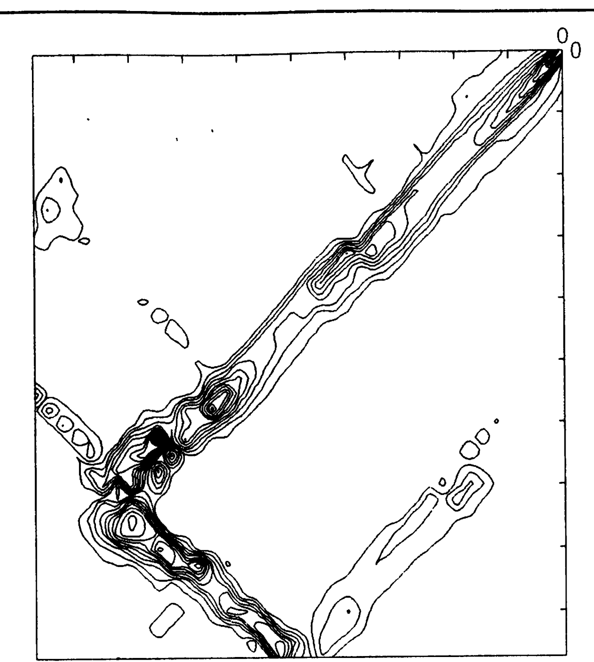


Рис. 19.15. Изолинии поля деформации в образце (рис. 19.14, *б*)

Очень интересная картина локализации деформации (а значит, и последующего разрушения) за счет неоднородности строения (см. карту образца на рис. 19.13) образовалась в мезообъеме керамического композита при его растяжении (рис. 19.14). На начальных стадиях деформирования, когда все напряжения сравнительно невелики и упруги (рис. 19.14, *а*), этот процесс локализации еще явно не выражен. По мере нарастания нагружения деформация локализуется в направлении двух главных касательных напряжений ($\approx 45°$). Причем в одном направлении знак деформации — положительный "хребет" (см. рис. 19.14, *б*), в другом — отрицательный "провал" по отношению к среднему уровню деформации. На рис. 19.15 приведены изолинии для поля деформации соответственно случаю, представленному на рис. 19.14, *б*. Картина поля скоростей (рис. 19.16) в этих локализованных областях дает большие градиенты, т.е. в образце в дальнейшем должны образоваться две системы приблизительно ортогональных трещин.

Следующий этап — собственно конструирование керамического материала — есть решение обратной задачи: выбор оптимальных физико-механических характеристик материалов матрицы и твердых включений и их связи с материалом матрицы, определение оптимальной концентрации упрочняющих частиц и т.д. Однако указанные прикладные задачи могут быть решены только с учетом специфики использования керамического композита: предназначен ли он для изготовления фильер, режущего инструмента или иных целей. Поэтому данная проблема не обсуждается в настоящей работе.

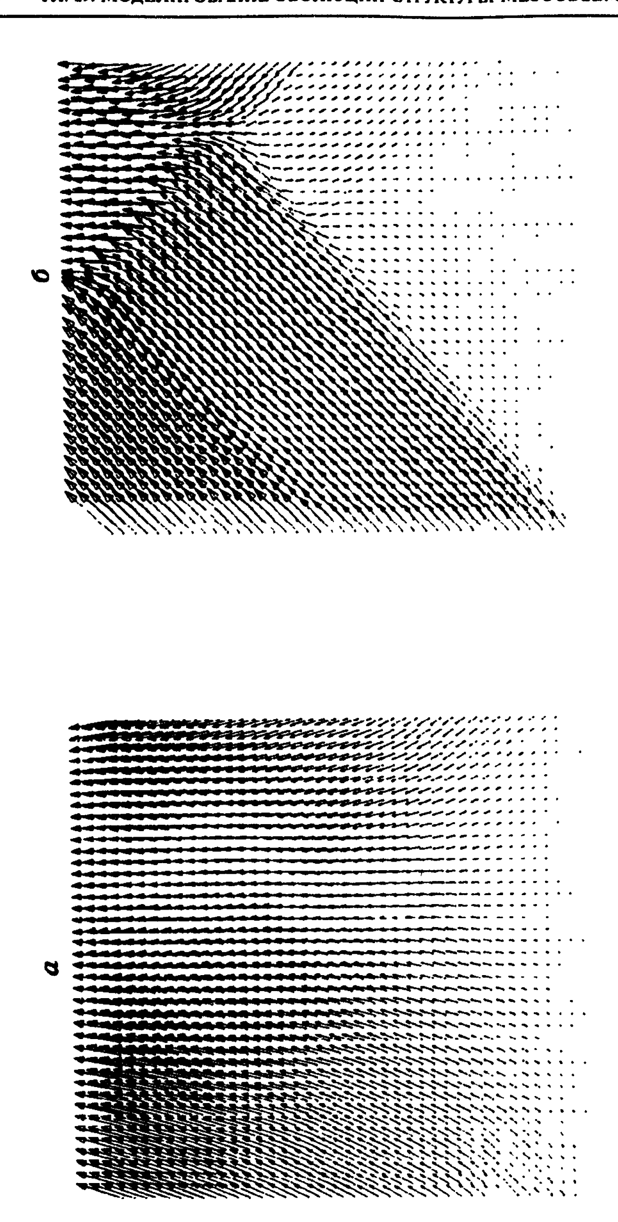


Рис. 19.16. Поле скоростей соответственно для деформаций 19.14, *а* и 19.14, *б* соответственно.

* * *

Таким образом, на основе общей концепции материала как иерархически организованной системы структурных уровней деформаций и разрушения реализована модель для конструкционного керамического композита. Представительный мезообъем такого материала, являясь макрочастицей (после проведения осреднения параметров по мезообъему), дает хорошее согласование с макроэкспериментами. Кроме того, возможно детальное численное исследование особенностей деформирования и разрушения мезоструктуры. Так, расчеты выявили развитие мезовихревых структур, локализацию деформации в мезообъеме.

Разработанная методика может быть непосредственно применена при конструировании керамического материала для конкретных изделий.

Авторы благодарят И.Ю. Смолина, О.И. Черепанова, М.М. Немировича-Данченко за проведение расчетов.

Глава 20

ВЯЗКАЯ КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

Общепризнано, что одним из основных факторов в развитии конструкционной керамики является совершенствование технологии ее изготовления. При этом комплексное решение технологических вопросов — единственный способ получения материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

Условно можно выделить четыре основные стадии технологического цикла получения конструкционной керамики: приготовление порошков, их переработка, формование изделий, спекание. Если влияние последних двух циклов на процесс получения керамического материала из любого типа сырья в основном одинаково, то стадии приготовления и переработки порошкового материала часто оказываются принципиальными для конечных свойств спеченного изделия. В частности, это относится к так называемым плазмохимическим порошкам, получаемым термическим разложением водных растворов солей. Особенность таких порошков — высокая метастабильность, мелкодисперсность структуры, но в то же время очень сложное морфологическое строение, не позволяющее получить качественное спеченное изделие.

В настоящей главе рассмотрены технологии получения порошков на основе диоксида циркония и способы их переработки для достижения высокопрочной конструкционной керамики.

20.1. Получение ультрадисперсных керамических порошков и микроволокон

Изменение физико-механических свойств керамики определяется свойствами исходных порошков. В качестве основного метода получения ультрадисперсных порошков используется [1] метод химического осаждения из растворов труднорастворимых гидрооксидов циркония, стабилизирующих добавок, и других фаз, например оксида алюминия. В этом способе раствор нитратов циркония и иттрия вливается в раствор аммиака (так называемое обратное осаждение) с определенной скоростью. После окончания процесса осаждения в избытке аммиака происходит "созревание" осадка, который затем отделяется от раствора, промывается водой и для деагломерации обрабатывается последователь-

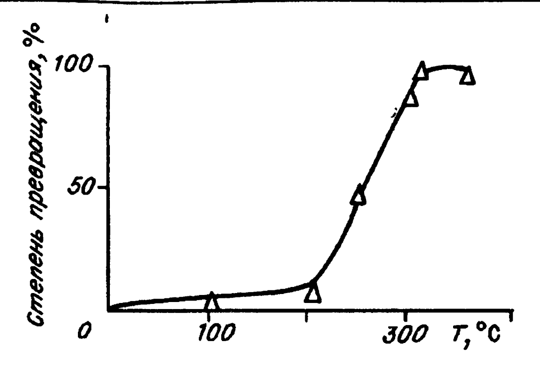


Рис. 20.1 Зависимость степени превращения гидрооксида циркония в диоксид циркония от температуры в водной среде.

но изопропиловым спиртом и ультразвуком. Высушенный осадок прокаливается в печи при температуре 450—900 °С в зависимости от состава композиции. Нижний предел температуры прокаливания определяется фазовым переходом гидрооксида циркония в диоксид циркония, происходящим при температуре около 400 °С. Верхний предел ограничивается процессами рекристаллизации, в результате которой размеры частиц порошка могут увеличиваться до 5 мкм. Получаемые этим методом порошки представляют собой агломераты с размером кристаллов 0,05—0,1 мкм.

Очевидные недостатки данного метода получения керамических порошков — использование аммиака в качестве реагента-осадителя и введение органических спиртов для агломерации частиц. Для устранения первого недостатка в качестве осадителя применялся электрохимический генератор гидрооксид-ионов. В этом случае появляется возможность регулирования концентрации гидрооксид-ионов изменением тока в цепи электролизера, что позволяет изменять условия синтеза ультрадисперсных порошков. Второй недостаток, связанный с введением и потерей органических веществ, устраняется принципиально новым гидротермальным методом деагломерации полученных осадков, суть которого заключается в нагревании водной суспензии гидрооксида циркония до 300 °С в толстостенном реакторе. На рис. 20.1 приведена зависимость степени превращения гидрооксида циркония в диоксид от температуры. Полное превращение в диоксид циркония происходит при довольно низкой (около 300 °С) температуре. При этом введение гидрооксида алюминия уменьшает температуру синтеза, а получаемые ультрадисперсные порошки с размером частиц 0,01—0,1 мкм не агломерированы.

Добавка различных оксидов — стабилизаторов тетрагональной фазы диоксида циркония приводит к заметному изменению свойств спеченной керамики. В качестве примера на рис. 20.2 показаны зависимости прочности при поперечном изгибе от температуры для ZrO_2, содержащего в качестве стабилизатора Y_2O_3 и CeO_2. Характерно, что если в первом случае происходит сильное (более чем в 3 раза) падение прочности, обусловленное температурной стабилизацией тетрагональной фазы, то во втором эти изменения заметно меньше.

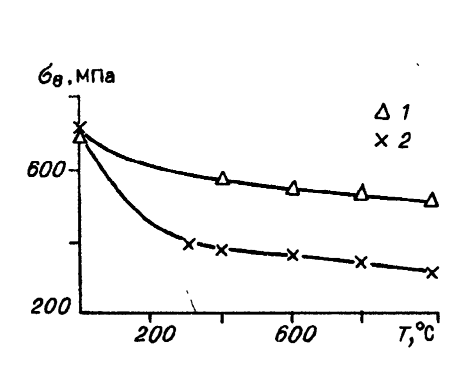


Рис. 20.2. Зависимость прочности на изгиб от температуры для керамических материалов.
1 – с добавкой Y_2O_3, 3 мол.%; 2 – с добавкой CeO_2, 10 мол.%.

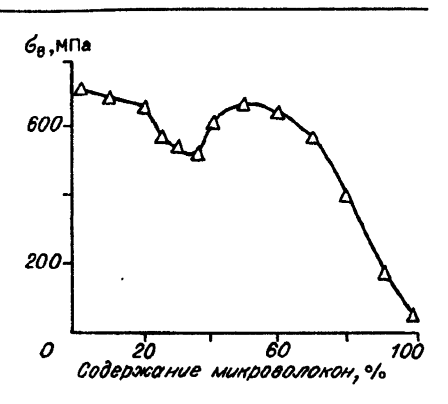


Рис. 20.3. Зависимость прочности при изгибе керамики на основе диоксида циркония от содержания микроволокон.

Применение электрохимического генератора гидрооксид-ионов позволяет получать ZrO_2 не только в виде ультрадисперсных частиц, но и в виде микроволокон (фото 3, см. вклейку). Спекание системы, в которой наряду с частицами присутствуют такие волокна, приводит к заметному изменению механических свойств. Зависимость прочности при изгибе керамики на основе диоксида циркония от содержания микроволокон изображена на рис. 20.3. Видно, что с увеличением содержания уменьшается прочность, по-видимому, вследствие пористости, хотя на кривой имеется локальный максимум при содержании волокон около 50 мас. %. Во всех случаях максимальная прочность определялась максимальной плотностью спеченных образцов. Образцы, содержащие 90—100 % микроволокон, имеют сквозную пористость. Важным отличием армированных волокнами материалов является появление на кривых деформации (рис. 20.4) участков, соответствующих пластичности. Общая деформация увеличивается с увеличением содержания микроволокон, но прочность при этом уменьшается, что, вероятно, обусловлено наличием пористости. Для получения максимальных механических характеристик необходимо изменять состав матрицы, длину микроволокон, режимы спекания.

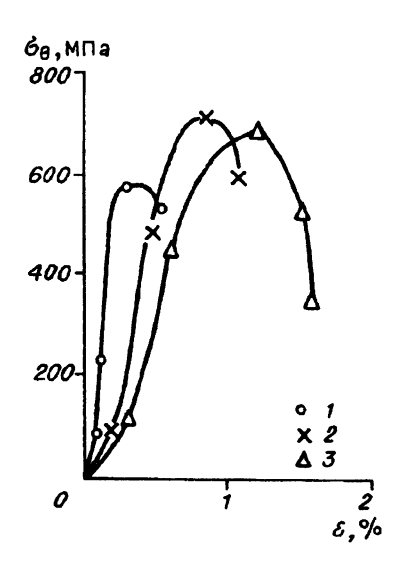


Рис. 20.4. Кривые деформации керамики на основе диоксида циркония, армированного микроволокнами.
1 – 40 % микроволокон; 2 – 50; 3 – 60 %.

20.2. Ударно-волновая обработка порошков $ZrO_2(Y)$ и ее влияние на фазовый состав и спекание

Хорошо известно [2], что диоксид циркония обладает четырьмя полиморфными модификациями — моноклинной, тетрагональной, кубической и орторомбической. При этом наличие тетрагонально-моноклинного превращения мартенситного типа обусловило широкое применение данного оксида в качестве конструкционной керамики, обладающей очень высокими механическими свойствами. В то же время имеющиеся порошки подобных оксидов не всегда обладают удовлетворительной активностью к спеканию вследствие их специфического морфологического строения. В частности, получаемый плазмохимическим способом порошок диоксида циркония имеет вид пустотелых сфер или их обломков со средним размером порошинок около 0,5 мкм, хотя размер кристаллитов в них очень мал и составляет менее 200 Å [3].

Известно [4], что эффективно воздействовать на порошковую среду можно пропуская через нее ударную волну. При этом происходит как дробление порошка, так и его механическая активация, способствующая в дальнейшем более активному спеканию. В данном случае во фронте ударной волны протекает гораздо больше необратимых процессов, чем в сплошных средах, а именно; переориентация частиц, трение зерен, пластическая деформация частиц, упрочнение материала. Из законов сохранения и уравнения состояния вещества следует, что ударная адиабата пористой среды в координатах давление — удельный объем проходит выше ударной адиабаты монолита [5]. И чем меньше исходная плотность, тем больше разность площадей, отвечающая тепловой части энергии при сжатии до одного и того же конечного объема. Кроме того, возможен значительный адиабатический разогрев частиц порошка, температура которых может превысить температуру плавления [4]. В частности, оценка разности температур, например для порошкового и монолитного Al_2O_3 начальной плотности соответственно 2,51 и 3,92 г/см^3, вычисленная по разности энтальпий на ударных адиабатах [4] в предположении постоянства удельной теплоемкости $C \sim 1$ кДж/(кг · К), уже при умеренном давлении 6 ГПа составляет 560 К.

Использовался порошок ZrO_2 + 3 мол.% Y_2O_3, который получали термическим разложением солей в высокочастотной плазме. Рентгеновские данные показали, что сразу после получения порошок находится в тетрагональной модификации.

Ударно-волновое нагружение осуществляли двумя способами. Первый — в цилиндрических стальных ампулах, вокруг которых помещался заряд взрывчатого вещества, давление во фронте ударной волны достигало 5 ГПа. Во втором эксперименты по ударно-волновой обработке проводились аналогично [6]: ускорение бойка цилиндрической формы из меди либо стали осуществлялось на пороховой баллистической установке. Экспериментальная сборка размещалась в дульной части установки, а плоский торцевой удар цилиндром производился по

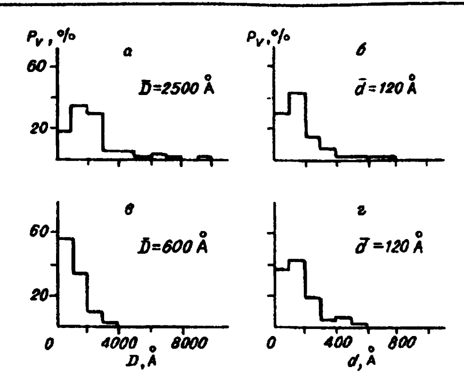


Рис. 20.5. Распределение порошков (*а*, *в*) и кристаллитов в порошках (*б*, *г*) по размерам в исходном порошке (*а*, *б*) и после ударно-волнового воздействия (*в*, *г*).

подвижному пуансону из стали с пришлифованной алюминиевой пластинкой, предотвращающей откол в пуансоне. Порошок прессовался прямой и отраженной волнами сжатия, возникающими на поверхности пуансонов при перемещении бойка внутрь массивной ампулы из высокопрочной стали. После удара цилиндром по подвижному пуансону в последнем возникает состояние сжатия на пересечении ударных адиабат стали и торможения ударника. Состояние исследуемого образца в первой ударной волне определяется пересечением изэнтропы разгрузки алюминия и ударной адиабаты порошка ZrO_2. Последующие отражения волн сжатия переводят образец последовательно к состоянию в подвижном пуансоне, параметры которого принимались в качестве оценки максимального давления в ударно-сжатом порошке ZrO_2. Параметры сжатия в подвижном пуансоне находились из законов сохранения по ударным адиабатам стали [5]. Скорость бойка измеряли электроконтактным методом с относительной погрешностью, не превышающей 1—2 %. Начальная массовая скорость полагалась равной половине скорости удара. Интервал варьирования скорости бойка составил 0,27—1,86 км/с, что соответствует расчетному максимальному давлению в образце в пределах 5—43 ГПа.

Порошки после ударного нагружения подвергали отжигу в температурном интервале 600—1200 °С в лабораторной печи на воздухе. Отжиг проводили в кварцевых лодочках, время выдержки 10 мин. Все образцы проходили рентгеновский анализ на дифрактометре ДРОН-УМ1 с медным фильтрованным излучением. По стандартным формулам [7] рассчитывали содержание фаз в порошке. Электронно-микроскопические исследования осуществляли методом реплик в электронном микроскопе TESLA—BS-500 с ускоряющим напряжением 90 кВ.

После ударно-волнового нагружения морфология частиц изменяется кардинально: если в исходном состоянии частицы порошка представляли собой в основном полые сферы и крупные части таких сфер, то после прохождения ударной волны через порошковую среду практически не

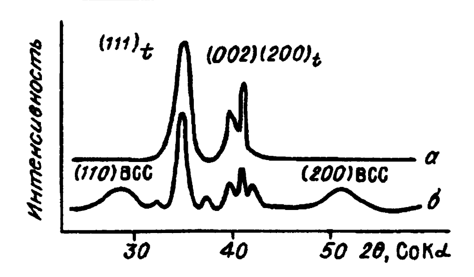


Рис. 20.6. Фрагменты рентгенограмм порошка диоксида циркония в исходном состоянии (*а*) и после ударно-волнового нагружения (*б*) до 43 ГПа.

осталось крупных частиц. Характерно, что распределение по размерам порошинок приближается к распределению кристаллитов в этих порошинках (рис. 20.5).

Согласно данным рентгеновского анализа кардинально изменяется и фазовый состав: если в исходном порошке было 100 % тетрагональной фазы (в соответствии с диаграммой состояний ZrO_2—Y_2O_3), то после ударно-волнового воздействия ее содержание снижается до 58 % и появляется моноклинная фаза. При повышении давления наряду с моноклинной фазой, количество которой заметно уменьшилось, на рентгенограмме появились очень широкие — порядка 5° — линии, угловые положения которых соответствуют ОЦК структуре с параметром 5,02 Å (рис. 20.6)

Зависимость интенсивностей линий моноклинной и ОЦК фаз от давления во фронте ударной волны представлена на рис. 20.7. Видно, что рост давления приводит сначала к резкому повышению количества *m*-фазы диоксида циркония, а затем к монотонному ее уменьшению. В то же время наблюдается непрерывное увеличение содержания фазы с ОЦК структурой. Линии тетрагональной фазы приобретают заметное

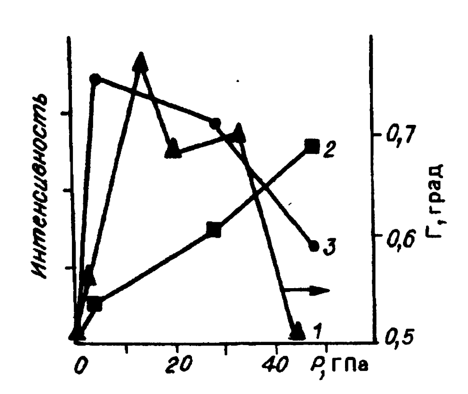


Рис. 20.7. Изменение ширины линии (111) тетрагональной фазы (*1*), интенсивностей линии ОЦК (*2*) и моноклинной (*3*) фаз при изменении давления.

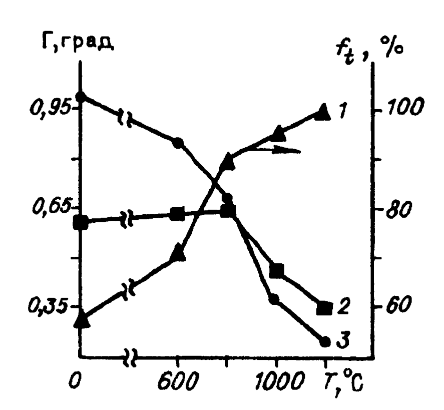


Рис. 20.8. Изменение количества тетрагональной фазы (*1*) и полуширины линий (111) при отжиге порошков в исходном состоянии (*2*) и после ударно-волнового воздействия (*3*).

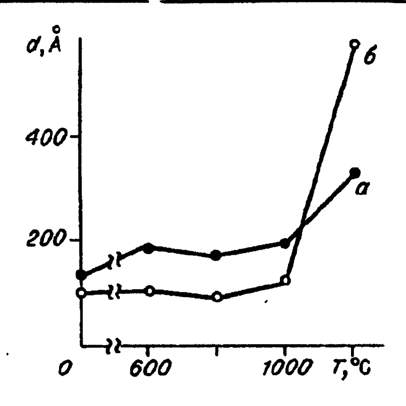


Рис. 20.9. Изменение среднего размера зерна по данным рентгеноструктурного (*а*) и электронно-микроскопического (*б*) анализов от температуры отжига.

уширение, которое с ростом давления выше 10 ГПа уменьшается, а при 40 ГПа практически исчезает.

Отжиг образцов после ударно-волнового воздействия приводит прежде всего к постепенному с ростом температуры исчезновению моноклинной фазы: при 1000 °C видны только следы, а при 1200 °C ее нет совсем (рис. 20.8). При этом уменьшается ширина линий, и в интервале температур 1100—1200 °C она становится равной ширине линии до воздействия ударной волны.

Электронно-микроскопический анализ порошков показал, что при отжиге до 1000 °C нет изменения морфологии частиц и роста зерна; только при 1200 °C появляются округлые поликристаллические частицы, растущие на месте обломков сфер. Выше температуры 1000 °C резко увеличивается средний размер кристаллитов и достигает 600 Å (рис. 20.9). Все порошки дают очень плохие дифракционные картины и не содержат достаточной информации для разделения тетрагональной и моноклинной фаз. Часть порошинок образует диффузные кольца, что, вероятно, обусловлено их сильной деформацией.

Ударно-волновое воздействие на порошок диоксида циркония, находящегося в тетрагональной форме вследствие стабилизации его иттрием, приводит к непонятному, на первый взгляд, факту появления моноклинной фазы. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что это не связано с повышением размера зерна, а его рост начинается только после отжига при высоких температурах. Указанный факт, а также значительное уширение рентгеновских линий свидетельствуют о том, что в порошке в результате взрывной обработки запасается деформационная энергия.

В нормальном состоянии диоксид циркония, содержащий 3 мол.% Y_2O_3 с размером зерна порядка 200 Å, должен находиться в тетрагональной форме. Хорошо известно, что моноклинная фаза всегда формируется при большем размере зерна, чем тетрагональная; при этом существует некоторый критический размер кристаллита, ниже которого происходит спонтанный переход из моноклинной в тетрагональную фазу. В нашем случае такого роста зерна не наблюдается, что дает основание предполагать о существовании движущей силы для превращения стабильной

тетрагональной фазы в моноклинную, которая возникает из изменения разницы свободных энергий между двумя фазами. В самом общем виде можно записать:

$$G_t + S_t\gamma_t + E_t < G_m + S_m\gamma_m + E_m, \tag{20.1}$$

где G — свободная энергия монокристалла; S — удельная поверхность; γ — свободная поверхностная энергия; E — деформационная энергия. Индексы m и t относятся к моноклинной и тетрагональной фазам. Для сферических частиц

$$S = 6/\rho D, \tag{20.2}$$

здесь ρ — плотность, а D — размер частицы. Таким образом, (20.1) можно выразить в следующем виде:

$$G_t + \frac{6\gamma_t}{\rho_t D} + E_t < G_m + \frac{6\gamma_m}{\rho_m D} + E_m \tag{20.3}$$

или иначе

$$D < D_c = \frac{G}{(G_t - G_m) + (E_t - E_m)}\left[\frac{\gamma_m}{\rho_m} - \frac{\gamma_t}{\rho_t}\right], \tag{20.4}$$

где D_c — критический размер частицы. Следовательно, кристаллит с размером, большим чем D_c, должен превращаться в моноклинную фазу.

Используя литературные данные для γ, G и ρ тетрагональной и моноклинной фаз [8, 9], получаем, что если не учитывать деформационный член в (20.1), то критический размер зерна равен порядка 100 Å. Оценить запасенную деформационную энергию можно исходя из данных рентгеноструктурного анализа. Если принять, что все уширение линий связано только с микродеформациями и не зависит, как это следует из электронно-микроскопических данных, от уменьшения размеров кристаллитов, то имеем значение $\langle \varepsilon \rangle \approx 0{,}032$. Расчеты [10] для оксидов дают оценку деформационной энергии для такого значения $\langle \varepsilon \rangle$ около 2 ккал/моль. Тогда критический размер зерна с учетом запасенной в результате ударно-волнового воздействия деформационной энергии становится равным 30 Å.

Удивительно, что данный расчет показал не только принципиальное уменьшение критического размера зерна при взрывном воздействии, но и совпал с экспериментально установленными значениями среднего размера кристаллитов, который равен 100 Å. Таким образом, до взрывной обработки стабильной (в соответствии с диаграммой состояний) является тетрагональная фаза, а после нее — моноклинная вследствие уменьшения критического размера зерна.

Факт появления моноклинной фазы объясняется уменьшением критического размера спонтанного превращения тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную. Уменьшение ее с ростом давления и исчезновение уширения линий тетрагональной фазы обусловлены скорее всего разогревом порошка в ударной волне. Действительно, как под-

тверждают данные [11], давление 40 ГПа приводит к росту температуры в порошке до 800 °С. Именно при этих температурах начинается интенсивный отжиг порошка после ударно-волновой обработки, и ширины линий тетрагональной фазы в исходном порошке и после ударно-волновой обработки сравниваются (см. рис. 20.8).

Появление фазы с кубической симметрией, причем с очень широкими линиями, стало совершенной неожиданностью, поскольку в данной системе ОЦК структур подобное ранее не наблюдалось. Оценка ОКР по ширине линии (110) дает значение порядка 20—25 Å. По-видимому, появление ОЦК фазы связано с сильными смещениями атомов из положения равновесия при прохождении ударной волны. Известные значения ионных радиусов для циркония и кислорода позволяют оценить объем, занимаемый кислородными атомами в ОЦК ячейке с параметром 5,02 Å. Фактически объем, свободный от ионов циркония (r = 0,82 Å), равен 121,9 Å, что практически соответствует объему двенадцати ионов кислорода (r = 1,36 Å). Следует ожидать, что в данной структуре может быть сохранена стехиометрия диоксида циркония, т.е. на два атома циркония необходимо только четыре атома кислорода, что вполне реально для структуры с параметром 5,02 Å. Возможно несколько вариантов структур на основе ОЦК решетки. Простейшая получается сразу после деформации по схеме Бейна исходной ОЦТ ячейки диоксида циркония. Для получения более сложной структуры типа Cu_2O нужно произвести сдвиги слоев кислородной подрешетки: нижнего (0, 0, 1/4) на $1/4(\vec{a}_{ОЦТ} + \vec{b}_{ОЦТ})$ и верхнего (0, 0, 3/4) на $1/4(\vec{a}_{ОЦТ} - \vec{b}_{ОЦТ})$; причем в обеих модификациях стехиометрия остается неизменной, т.е. ZrO_2.

Формирование структуры третьего типа приводит к изменению стехиометрии материала до ZrO_4 ($PtHg_4$); последнее означает, что анион кислорода O^{-2} становится анионом O^-. Вследствие этого образование одной элементарной ячейки из смежных ГЦТ ячеек должно сопровождаться обеднением по кислороду четырех прилегающих ячеек. В таком случае на месте четырех ГЦТ ячеек ZrO_2 формируются четыре элементарных ОЦК куба, содержащих кислородные атомы, и четыре куба, полностью лишенные кислорода. Таким образом получаются линейные цепочки кислородных ячеек в различных направлениях; это может привести к образованию различных политипов, основанных на разной укладке слоев. В процессе ударно-волновой обработки возможно "перемешивание" различных политипов, поэтому в материале после прохождения ударной волны могут формироваться "смеси" из различных структур, плавно переходящих одна в другую. Электронно-микроскопические исследования подтверждают это: удается наблюдать различные мелкие частицы с ОЦК решеткой либо тонкую смесь нанокристаллической ОЦК и более грубозернистую ГЦК (или ГЦТ) структур.

Количество ОЦК мелкодисперсной фазы увеличивается с ростом давления, так как увеличивается термодинамический стимул ее образования. В то же время она не отжигается за счет остаточных температур, поскольку для перестройки ячейки в ГЦТ необходимо, чтобы все ионы кислорода одновременно вернулись на свои прежние места. Данный

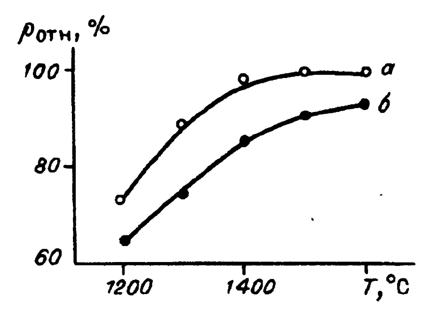


Рис. 20.10. Изменение плотности прессовок после спекания при различных температурах для обработанного (*а*) и исходного (*б*) порошка.

процесс имеет, по-видимому, высокий барьер активации и поэтому является маловероятным при указанных температурах.

Итак, в нанокристаллическом порошке диоксида циркония после ударного сжатия наряду с моноклинной фазой формируется высокодисперсная фаза на основе ОЦК подрешетки ионов циркония, появление которой обусловлено как кристаллографией исходной тетрагональной фазы, так и особенностями взаимодействия ударной волны с кристаллической структурой материала.

Получаемое после импульсной обработки метастабильное состояние диоксида циркония существенно сказывается на процессе спекания керамики. На рис. 20.10 приведены данные по изменению плотности спеченных образцов от температуры спекания в случае ударно-волновой обработки и без нее. Видно, что импульсное воздействие на порошок позволяет снизить температуру спекания для достижения равной плотности на 150—200 °С по сравнению с порошком в исходном состоянии.

20.3. Спекание в вакууме керамики на основе ZrO_2

Основная особенность изготовления подобных материалов заключается в том, что повышение температуры при традиционном спекании на воздухе выше 1600 °С с целью получения высокой плотности приводит вследствие роста зерен к тетрагонально-моноклинному превращению при охлаждении, разрушающему образец [7]. Известно [12], что спекание или отжиг ZrO_2 при очень низком парциальном давлении кислорода (10^{-3} Па) способствует дополнительной стабилизации высокотемпературных фаз ZrO_2 подобно добавкам оксидов (CaO, MgO, Y_2O_3 и т.п.). Благодаря спеканию в бескислородной атмосфере можно избежать расстабилизации тетрагональной фазы и получить плотный материал. Необходимо отметить, что имеющиеся данные о влиянии бескислородной среды спекания на структуру и свойства керамики на основе ZrO_2 немногочисленны и разрозненны. Несмотря на то что в ряде работ (см., например, [13]) сообщается о более высоких механических свойствах керамики на основе ZrO_2, спеченной в отсутствие кислорода по сравнению с аналогичными составами спеченных на воздухе, практически

нет сведений по исследованию влияния бескислородного спекания на фазовый состав и формирование механических свойств.

В [14, 15] показано, что спекание плазмохимического ZrO_2 — 3 мол.% Y_2O_3 в вакууме при высокой температуре позволяет избежать расстабилизации *T* – ZrO_2 при охлаждении и получить плотный и прочный материал. Сложная морфология исходных порошков является причиной низкой плотности и низких механических свойств спеченной по обычным режимам керамики, поэтому спекание при выдержке от 1 до 5 ч вплоть до температуры 1500 °С для ZrO_2—Y_2O_3 и 1600 °С для ZrO_2—Y_2O_3—Al_2O_3 не приводило к эффективному уплотнению образцов, причем плотность не превышала 85 % от теоретической для тройной системы и 90 % — для двойной. Повышение температуры с 1500 до 1750 °С способствовало увеличению плотности образцов. Для обоих составов при времени выдержки 5 ч максимальная плотность зафиксирована при температуре 1750°С — 6,03 г/см^3 для двойной системы и 5,4 г/см^3 — для тройной. Максимальные значения прочности и вязкости разрушения при таком режиме спекания составляли для двойной системы 750 МПа и 12 МПа · м$^{1/2}$ и для тройной системы 830 МПа и 8 МПа · м$^{1/2}$ соответственно. Увеличение времени выдержки при температуре 1750 °С до 7 ч для ZrO_2—Y_2O_3 и до 9 ч для ZrO_2—Y_2O_3—Al_2O_3 привело к повышению прочностных свойств керамики — предела прочности при изгибе до 1000 МПа и вязкости разрушения до 15 МПа · м$^{1/2}$ для двойной системы и 1100 МПа и 10 МПа · м$^{1/2}$ — для тройной.

С повышением температуры спекания происходил рост зерен керамики. Для обоих составов при времени выдержки 5 ч наиболее интенсивный рост зафиксирован в интервале температур 1700—1750 °С с 1,2 до 4 мкм для двойной системы и с 0,8 до 1,7 мкм — для тройной. При этом, несмотря на то что средний размер тетрагональных зерен превысил критический для спеченного на воздухе ZrO_2 — 3 мол.% Y_2O_3 (около 0,5 мкм [7]), спеченная в вакууме керамика обоих составов не испытывала *T* → *M* превращения при охлаждении.

Самопроизвольное превращение, разрушающее образец, наблюдалось после спекания ZrO_2—Y_2O_3 при температуре 1750 °С в течение 11 ч, когда средний размер тетрагональных зерен превысил 5 мкм. В тройной системе расстабилизации не было зафиксировано даже при достижении среднего размера зерен *T*-фазы 5,5 мкм. Устойчивая к расстабилизации при охлаждении тетрагональная фаза керамики, спеченной в вакууме, способна испытывать превращение под воздействием напряжений. Рентгенофазовый анализ поверхностей разрушения образцов после испытаний на изгиб зафиксировал моноклинную фазу ZrO_2, количество которой в керамике обоих составов росло с увеличением размера зерна, что характерно для материалов на основе ZrO_2—Y_2O_3, упрочненных мартенситным превращением [7].

Фазовый состав керамик ZrO_2—Y_2O_3 и ZrO_2—Y_2O_3—Al_2O_3, спеченных при температуре 1750 °С, существенно зависит и от скорости охлаж-

дения после спекания: наряду с *T*-фазой, сформировавшейся при температуре спекания, материалы содержат тетрагональные фазы, образовавшиеся из кубической при охлаждении: *T* и *T'*-фазы в случае быстрого охлаждения (1600 град/ч) и *T*-фазу в случае медленного охлаждения (300 град/ч).

Известно [7], что вязкость разрушения большинства керамик на основе ZrO_2 зависит от количества тетрагональной фазы, способной испытывать превращение. Отличительной особенностью спеченных в вакууме материалов является наличие высоких значений вязкости разрушения при относительно низком содержании *T*-фазы, способной измениться под воздействием напряжения. Для керамических образцов после спекания в вакууме такой фазой была тетрагональная, сформировавшаяся при температуре спекания, количество которой, по данным высокотемпературной рентгенографии для спеченных при 1750 °С образцов, составляло 65 %, что соответствует известной диаграмме состояния [2]. Высокая вязкость разрушения в сочетании с высокой прочностью в материалах, полученных высокотемпературным спеканием в вакууме, обеспечивается комбинированным механизмом упрочнения — помимо трансформационного упрочнения такая керамика имеет высокую вязкость непревращаемой части материала за счет сложной внутренней структуры продуктов распада кубической фазы. Это следует, в частности, из проведенного анализа поверхностей разрушения, который показал, что на фрактограммах присутствуют три типа областей, характеризующихся меж- и внутризеренным разрушением с характерным для $T \rightarrow M$ превращения двойниковым рельефом и рельефом, обусловленным тонкой внутренней структурой зерна после $K \rightarrow T$ превращения.

* * *

Динамическое нагружение нанокристаллического порошка диоксида циркония приводит к существенному изменению морфологии порошка без увеличения размеров кристаллитов. Такое нагружение обусловливает появление внутренних микроискажений кристаллической решетки тетрагональной фазы и уменьшение критического размера зерна, в результате чего образуется моноклинная фаза. Более того, сама возможность дробления малых порошков (менее 0,5 мкм) вызвана фазовым превращением при ударно-волновом нагружении порошка. Отжиг порошка способствует высвобождению запасенной деформационной энергии и, как следствие, исчезновению моноклинной фазы без заметного роста зерна вплоть до температуры 1200 °С.

Импульсное воздействие на порошок позволяет понизить температуру спекания для достижения равной плотности на 150—200 °С по сравнению с порошком в исходном состоянии.

Спекание в вакууме порошков со сложной морфологией при высокой температуре дает возможность получить плотную керамику на основе ZrO_2 — 3 мол.% Y_2O_3 без моноклинной фазы, несмотря на сильную рекристаллизацию зерен тетрагональной фазы.

Сочетание высокой вязкости и прочности образцов после высокотемпературного спекания в вакууме обусловлено комбинированным механизмом упрочнения: помимо трансформационного упрочнения материалы имеют высокую вязкость непревращаемой части материала благодаря сложной морфологии структур, возникших в результате кубического тетрагонального превращения при охлаждении.

Глава 21

СДВИГОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В B2-СОЕДИНЕНИЯХ ТИТАНА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

21.1. Основные положения

Фазовые превращения мартенситного типа относятся к числу часто встречающихся процессов, происходящих в твердых телах. Особый интерес и практическую ценность представляют так называемые термоупругие мартенситные превращения (МП), обусловливающие эффекты памяти формы (ЭПФ), сверхэластичность и сверхпластичность.

Среди этого нового класса прецизионных материалов центральное место занимают B2-соединения на основе титана и прежде всего TiNi и сплавы на его основе. Последние способны возвращать до 10 % неупругой деформации, обладают уникальным набором физико-механических свойств — они коррозионно- и износостойки, отличаются высокой пластичностью и прочностью, биологически и биомеханически совместимы с живыми организмами. Перечисленные качества объясняют высокий интерес к B2-соединениям титана со стороны физиков, механиков и разработчиков новых материалов.

Для направленного воздействия на МП в сплавах на основе титана важно понять причины нестабильности высокотемпературной B2-фазы. Данная проблема отнюдь не тривиальна и содержит два различных аспекта, первый из которых вполне очевиден и связан с относительной стабильностью B2-фазы. Его исследование предполагает сравнение термодинамического потенциала этой фазы с термодинамическими потенциалами мартенситных фаз. Второй аспект проблемы, физически более содержательный и несущий важную информацию о физической природе МП, затрагивает так называемые предмартенситные явления, которые наблюдаются в β-фазе при приближении к точке начала МП (по температуре, давлению или составу). Указанные явления заключаются в смягчении сдвиговых модулей и фононных частот, образовании экстрарефлексов диффузного рассеяния при рассеянии электронов и рентгеновских лучей, изменении спектров оптического поглощения, существенно нелинейном ходе парамагнитной восприимчивости и т.д.

В 1947 г. Зинер [1] выдвинул общую концепцию, согласно которой высокотемпературная стабильность β (ОЦК)-фаз обусловлена их фононной энтропией (критерий Зинера). При понижении температуры β-фаза испытывает превращения в плотноупакованные структуры типа ГЦК и ГПУ, фононная энтропия которых сравнительно невелика. В основе данного критерия лежит то обстоятельство, что в ОЦК металлах и

сплавах целая фононная ветвь (Σ_4) с волновым вектором $\vec{q}_{\parallel}$ <110> и $\vec{e}_q = \frac{1}{\sqrt{2}}$ <$\bar{1}$10> оказывается "мягкой" — это уменьшает среднюю фононную частоту, увеличивая фононную энтропию и стабилизируя β-фазу при высоких температурах.

Соображения Зинера, будучи феноменологическими, сами по себе нуждаются в микроскопическом обосновании. Кроме того, они не дают ответа на вопрос, в какую именно плотноупакованную мартенситную стр) ктуру произойдет переход. Ответ можно получить либо анализируя энергетику перехода, либо вскрывая микроскопические причины провала фононной ветви Σ_4 при определенных волновых векторах (последние обычно "намечают" новые брэгговские отражения, которые тесно связаны с будущей структурой низкотемпературной фазы). Поскольку по полной энергии плотноупакованные структуры очень близки, даже небольшой провал в Σ_4 при $q = Q$ может выделить будущую плотноупакованную структуру с периодом $2\pi/Q$.

В связи с изложенным анализ предмартенситных эффектов и МП в сплавах на основе титана, исходя из особенностей их электронной структуры, приобретает особое значение. За последние 10—15 лет на этом пути достигнуты значительные успехи [2—9], хотя еще многие вопросы остаются либо неисследованными, либо спорными (в последнем отношении показательна система TiNi, для которой предложены шесть различных объяснений ее структурной неустойчивости [2—9]). Приведенный обзор собственных и литературных данных представляет попытку внести дополнительное понимание в следующие вопросы принципиального характера:

1) каковы фундаментальные причины близости полной энергии B2-фазы к энергии мартенситных фаз? Почему колебательная энтропия B2-фазы относительно велика?

2) почему модули сдвига C' и C_{44} и фононная ветвь Σ_4 в B2-фазе оказываются смягченными?

3) существуют ли в рассматриваемых B2-сплавах "нестинговые" особенности поверхности Ферми (ПФ), способные привести к сильным аномалиям в фононном спектре, образованию волн спиновой плотности (ВСП), волн зарядовой плотности (ВЗП), мартенситным структурам с большим периодом, таким как R и 9R?

21.2. Мартенситные превращения и предмартенситные явления в B2-сплавах на основе титана

К настоящему времени надежно установлено, что конечной низкотемпературной мартенситной фазой в рассматриваемых сплавах является структура на основе 2H (B19), которая в пренебрежении атомным порядком есть просто ГПУ. Переход в эту структуру может идти либо непосредственно из B2-фазы, либо через промежуточные структуры. Так, в сплавах стехиометрического состава TiNi и TiPd наблюдается

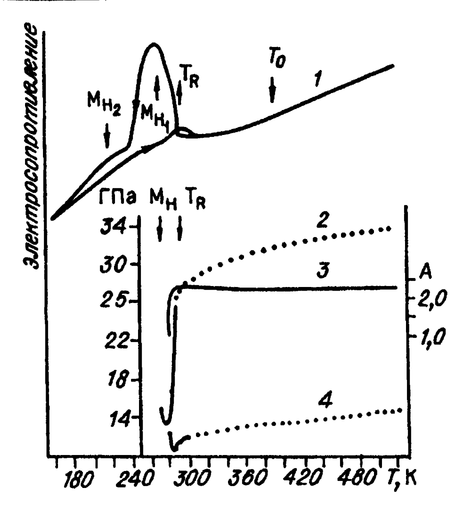


Рис. 21.1. Температурная зависимость электросопротивления (*1*), упругих модулей C_{44} (*2*), C' (*4*) и коэффициента упругой анизотропии $A = C_{44}/C'$ (*3*).

T_0 – температура начала ярко выраженных предмартенситных аномалий: T_R и $M_н$ – температура начала МП B2–R и R–B19′ соответственно. Сплав $Ti_{49}Ni_{51}$ [31].

непосредственный переход B2 → → B19′ (B19). В то же время в сплавах Ti—Ni при избытке Ni, а также при небольших добавках третьего элемента (например, Fe) реализуется цепочка структурных превращений:

B2 → IC → R → 2H (B19′) [10—17], где IC — несоразмерная, а R — соразмерная фаза с ромбоэдрической симметрией. В сплавах Ti (Pd – X), (X – V, Cr, Fe, Co) цепочка превращений выглядит следующим образом: B2 → IC → 9R → → 2H (B19′) [18—20], где несоразмерная IC-структура, весьма похожа на таковую в TiNi, но отличается от последней большей несоразмерностью в положении сверхструктурных рефлексов. При охлаждении IC-структура испытывает превращение в соразмерную 9R [18—20], а не в R, как это имеет место в сплавах на основе TiNi. Заметим, что 9R структуру можно представить как ГЦК с периодическим распределением дефектов упаковки.

Предмартенситные явления наиболее подробно изучены в сплавах на основе TiNi [17, 21—37], в которых по крайней мере 300° до начала МП независимо от последовательности мартенситных превращений (B2—R или B2—B19′) наблюдается аномальная температурная зависимость как сдвигового модуля C', так и C_{44} [17, 29—31] (рис. 21.1.). При столь же высоких температурах отмечается провал в поперечной ветви акустических колебаний при $\vec{q}_{110} = 2/3$ <110> [32—36]. Этот провал становится глубже при уменьшении температуры, и при $T = 320$ K частота фононов обращается в нуль [34, 36] (мода конденсируется). Одновременно появляются сверхструктурные рефлексы в слабонесоизмеримых положениях типа $\vec{q}_{110} = 2/3$ <110> и $\vec{q}_{111} = 2/3$ <111> (в ед. π/a). Конденсация моды соответствует B2 → IC, где IC — в среднем кубическая несоразмерная фаза [11—13, 36, 37]. В свою очередь, при $T = 290$ K IC-фаза испытывает превращение в соразмерную R-фазу, в результате чего часть расщепленных брэгговских рефлексов становится соизмеримой с векторами типа $\vec{q}_{110}$ и $\vec{q}_{111}$ [11, 28, 36, 37]. В точке начала мартенситного превращения R → 2H интенсивность q_{110}- и q_{111}-рефлексов достигает максимума: рефлексы исчезают при завершении R → 2H перехода [36]. Необходимо отметить, что наиболее

ярко предмартенситные явления в сплавах на основе TiNi выражены перед МП B2—R, которое близко ко 2-му роду.

В TiPd упругие свойства изучались на поликристаллах [38]. Измерения показали, что "усредненный" модуль сдвига $2C'/5 + 3C_{44}/5$ испытывает аномальный температурный ход.

По мере приближения к температуре начала МП B2 – R картина рассеяния электронов и рентгеновских лучей изменяется по схеме "тяжи — пятна — экстрарефлексы", причем последние характеризуются положениями, близкими к 2/3 <110>, 2/3 <111>. Иногда наблюдают экстраотражения типа 1,0 <110>, хотя последние и не связаны с превращением B2—R. Появление экстрарефлексов связывают с рассеянием на динамических или квазистатических волнах атомных смещений с теми же волновыми векторами. Наряду с отмеченными возникают также экстрарефлексы, близкие к положениям типа 2/3 <111>. Они обусловлены рассеянием на продольных волнах смещений (геометрически последние эквивалентны уже упомянутым поперечным волнам смещений с $\vec{q} = 2/3$ <112> и вектором поляризации вдоль $<11\bar{1}>$).

21.3. Электронная структура и основной B2—B19 переход

Как следует из разд. 21.1, интересующие нас сплавы имеют следующую особенность: энергии ОЦК, ГЦК и ГПУ структурных состояний в них крайне близки. Фактически конкурируют не только эти три структуры, а бесконечное их множество, поскольку в условиях близости по энергии ГЦК и ГПУ структур конкурентоспособными становятся и все "промежуточные" (между ГЦК и ГПУ) плотноупакованные структуры типа *n*R или *n*H. Такая особенность рассматриваемых сплавов, конечно, не случайна и обусловлена фундаментальными причинами, реализующимися именно при данных композициях сплавов.

Близость энергий ОЦК, ГЦК и ГПУ структур в B2-соединениях титана связана с подсистемой *d*-электронов. Исследуя зависимость кристаллических структур от числа *d*-электронов в 3*d*-металлах, Д. Петтифор [39] получил согласующееся с опытом чередование структур ГПУ — ОЦК — ГПУ — ГЦК по мере заполнения *d*-полосы (исключение составили лишь магнитные Mn, Fe и Co). Замечательно, что ОЦК, ГЦК и ГПУ структуры практически сравниваются по энергии при концентрации *d*-электронов $n_d \approx 5{,}5$ (в интересующих нас сплавах на основе титана $n_d \approx 5{,}5 - 6{,}0$). Позднее данный вывод был подтвержден модельными расчетами [40].

Чуть проигрывая плотноупакованным структурам по энергии при $T = 0$ K, β-фазы стабилизируются при $T > 0$ K за счет выигрыша в фононной энтропии (критерий Зинера [1]). Размягчение B2-фазы прежде всего обусловлено относительно высокой плотностью электронных состояний на уровне Ферми $n(\varepsilon_F) \sim 40$—50 эл/(Ry · яч) — (рис. 21.2), приводящей обычно к малым упругим модулям [41—43]. Отметим, что показанная на рис. 21.2 кривая $n(\varepsilon)$ для TiNi хорошо согласуется с

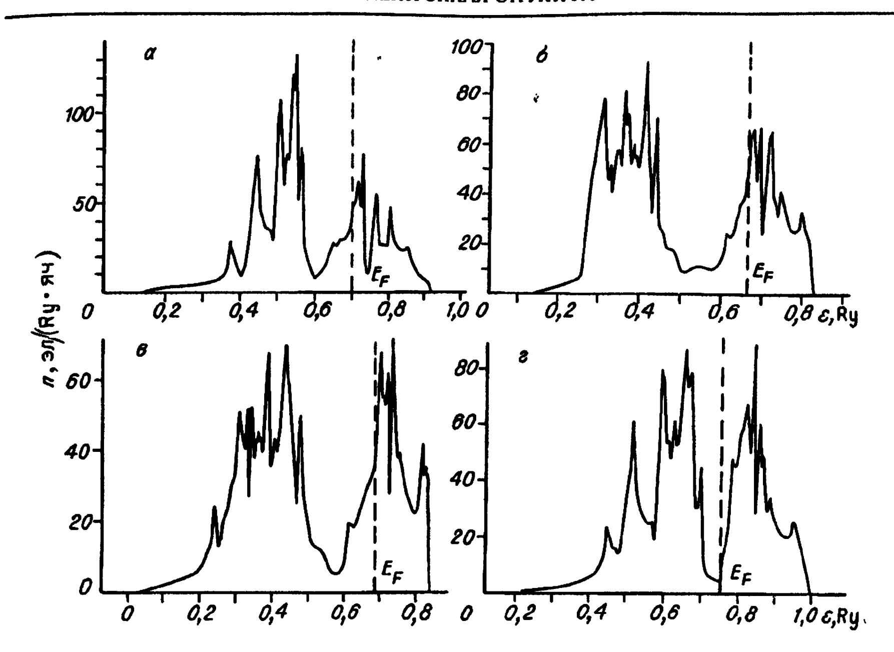


Рис. 21.2. Плотность электронных состояний в сплавах.
а — TiNi; *б* — TiPd; *в* — TiPt; *г* — TiFe.

рассчитанной ранее в [4]. При МП плотность $n(\varepsilon_F)$, естественно, резко понижается, а жесткость решетки увеличивается, о чем свидетельствуют как эксперименты [44, 45], так и зонные расчеты [46]. По оценке [46] при превращении B2—B19 в TiNi $n(\varepsilon_F)$ снижается примерно вдвое: с 40 до 20 эл/(Ry · яч).

Представляет интерес сравнить рассмотренные выше B2-сплавы титана со сплавом TiFe, не испытывающим каких-либо структурных превращений вплоть до температуры жидкого гелия. Как видно из рис. 21.2, плотности электронных состояний всех четырех систем имеют по две ярко выраженные полосы, одна из которых (высокоэнергетическая) преимущественно обусловлена d-состояниями титана, а другая (низкоэнергетическая) — d-состояниями Me (Me — Fe, Ni, Pd, Pt). Наиболее существенным отличием сплава TiFe от остальных является наличие глубокого минимума в плотности состояний на уровне Ферми ($n(\varepsilon_F) \approx 10$ эл/(Ry · яч)), что в соответствии с критерием Ямашита [47] и обусловливает его высокую стабильность. Благодаря увеличению числа валентных электронов в Ni, Pd и Pt (10) по отношению к Fe (8) растет электронная концентрация, а вместе с ней происходит смещение уровня Ферми в сторону d-полосы титана, что способствует развитию неустойчивости в этих сплавах.

В работах [44, 45, 48—56] проведены систематические экспериментальные исследования эволюции электронной структуры в ряду интерметаллических соединений TiMe, где Me — Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Au, Cu,

Таблица 21.1. Электронные характеристики в B2-соединениях титана

Характеристика	TiFe		TiNi		TiPd		TiPt
	Расчет [57]	Эксперимент [44]	Расчет [57]	Эксперимент [44]	Расчет [57]	Эксперимент [44]	Расчет [57]
ΔQ, эл	0,45	—	0,58	—	0,60	—	0,63
$n(\varepsilon_F)^d_{Ti}$, эл /(Ry·яч)	2,3	2,0	22,1	40	30,4	60	24,0
$\varepsilon_F - \varepsilon_0^{d(Me)}$, Ry	0,14	—	0,19	—	0,28	—	0,30
$\varepsilon_F - \Gamma_1$, эВ	7,2	7,25	7,7	7,8	—	—	—

позволившие получить сведения как о структуре валентных полос, так и о характере сил связи. Анализ этих результатов, выполненный в [44], привел к выводу, что стабильность B2-соединений титана уменьшается в ряду TiFe – TiCo – TiNi – TiPd – TiPt – TiAu – TiCu – TiAg в силу уменьшения как вырождения d-полос компонентов, так и ковалентного вклада в связь. Сравним результаты теоретических расчетов некоторых параметров электронной структуры в ряду TiFe, TiNi, TiPd, TiPt [57] с выводами [44].

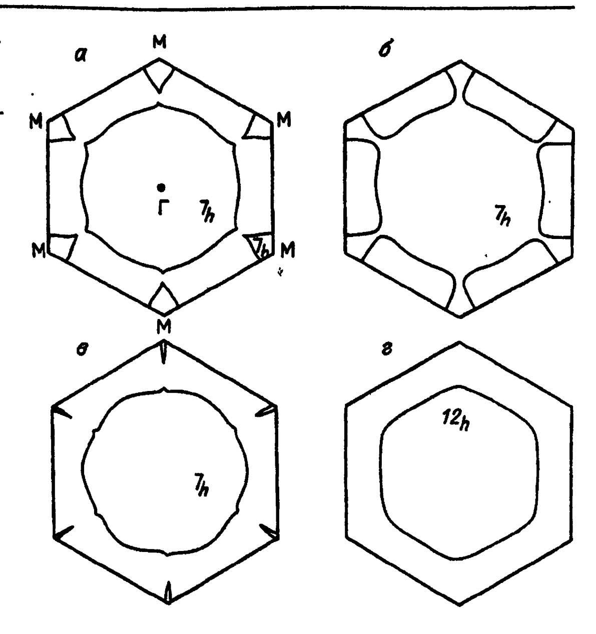
Из табл. 21.1 видно, что перенос заряда ΔQ действительно увеличивается вдоль всего ряда, характеризуя уменьшение ковалентного и увеличение ионного вкладов в межатомную связь: наблюдается повышение плотности d-состояний титана на уровне Ферми $n(\varepsilon_F)^d_{Ti}$ при переходе от TiFe к TiNi и TiPd, что качественно соответствует экспериментальным данным. В соответствии с экспериментом происходит также смещение d-полосы Me в глубь валентной зоны (см. графу $\varepsilon_F - \varepsilon_0^{d(Me)}$, здесь $\varepsilon_0^{d(Me)}$ — положение центра тяжести d-зоны Me). Наконец, последняя строка таблицы свидетельствует об отличном согласии вычислительных и экспериментально измеренных ширин валентных зон сплавов TiFe и TiNi.

21.4. Электронно-топологический переход в B2-соединениях титана и аномалии их упругих свойств

И.М. Лифшиц [58] первым показал, что при прохождении уровня Ферми ε_F через критические точки ε_c, отвечающие изменению топологии ПФ, многие физические характеристики, например упругие модули, испытывают резкие изменения (электронно-топологический переход — ЭТП или переход 5/2 рода). Такой переход может быть инициирован изменением любого внешнего параметра, влияющего на значение $\xi = \varepsilon_F - \varepsilon_c$, в частности изменением электронной концентрации z.

В работе [6] впервые обратили внимание на то, что B2-соединения титана TiNi и TiPd находятся в состояниях, близких соответственно к образованию и разрыву перемычки между двумя дырочными карманами 7-й зоны вдоль направления ГМ или <110>. Расчеты электронной структуры [57, 59], проведенные методом ЛМТО, подтвердили данные

Рис. 21.3. Сечения ПФ в плоскости (111) в сплавах TiNi *(а)*, TiPd *(б)*, TiPt *(в)* и CuZn *(г)*.



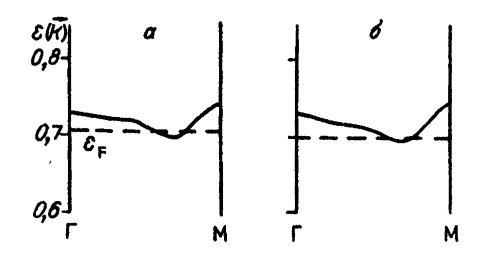
[6], а для TiPt предсказывают: эта система, как и TiNi, имеет тенденцию к образованию указанной перемычки (рис. 21.3). Следует подчеркнуть, что в силу крайней близости рассматриваемых систем к ЭТП предсказание того, с какой именно стороны от ЭТП они находятся, является весьма тонким вопросом. Согласие расчетов [57, 59] с результатами [6] свидетельствует об обнаружении физической реальности, поскольку в [6] использован другой метод расчета (ЛППВ) и другой обменно-корреляционный потенциал (Хедина — Лундквиста [60], а не Барта — Хедина [61], как в [57, 59]). Чтобы убедиться в устойчивости предсказаний топологии ПФ, в [57] проведены также дополнительные расчеты электронной структуры B2-фазы TiNi с обменно-корреляционным потенциалом в форме Гуннарсона — Лундквиста [62].

Из рис. 21.4 видно, что при переходе от потенциала Барта — Хедина к потенциалу Гуннарсона — Лундквиста уровень Ферми меняется заметно, однако взаимное расположение его и энергетической ветви вдоль ГМ ($<110>$), которое и определяет топологию ПФ, качественно не меняется. Таким образом, независимо от выбора зонной схемы (ЛППВ, ЛМТО) и обменно-корреляционных потенциалов расчеты устойчиво предсказывают близость TiNi именно к образованию перемычки.

Количественный анализ изменения упругих постоянных при ЭТП в рассматриваемых сплавах провести сложно, однако качественно характер такого поведения предположить можно. Действительно, при образо-

Рис. 21.4. Относительное расположение уровня Ферми и энергетической ветви вдоль ГМ ($<110>$) в сплаве TiNi.

а — с обменно-корреляционным потенциалом Барта — Хедина [61], *б* — Гуннарсона — Лундквиста [62].



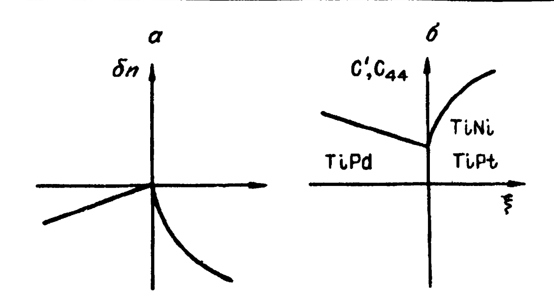


Рис. 21.5. Схематический вид нерегулярных добавок к плотности электронных состояний δn (*а*) и к упругим константам в B2-соединениях титана (*б*). Соединения TiNi и TiPd соответствуют $\xi > 0$, TiPt – $\xi < 0$.

вании дырочной перемычки плотность состояний на уровне Ферми получает неаналитическую добавку [63]:

$$\delta n(\xi_{\mathrm{F}}) = -\theta(\xi)|\xi|^{1/2}, \tag{21.1}$$

где $\xi = \varepsilon_{\mathrm{F}} - \varepsilon_c$, а $\theta(\xi) = 1$ при $\xi > 0$ и 0 при $\xi < 0$. Можно ожидать, что соответствующая сингулярная добавка

$$\delta C_{ijkl} = -3/4 \sum_n \int d^3\vec{k}\delta(\varepsilon_n(\vec{k}) - \varepsilon_{\mathrm{F}}) \left(\frac{\partial\varepsilon_n(k)}{\partial\varepsilon_{ijkl}}\right)^2$$

в упругие константы будет иметь вид, как на рис. 21.5; согласно [64] она определяется состояниями на ПФ, что и обусловливает ее корреляцию с $n(\varepsilon_{\mathrm{F}})$. В соответствии с рисунком приближение к ЭТП с любой стороны ($|\xi \to 0|$) сопровождается смягчением констант сдвига. Скорость смягчения возрастает при приближении к точке перехода со стороны, где $n(\varepsilon_{\mathrm{F}})$ сингулярно ($\xi \to +0$), т.е. при прохождении состояний, предшествующих образованию перемычки. В то же время при приближении к точке перехода со стороны, где $n(\varepsilon_{\mathrm{F}})$ регулярно ($\xi \to -0$), т.е. при прохождении состояний, предшествующих разрыву перемычки, скорость смягчения близка к постоянной. Первая ситуация отвечает TiNi и TiPt, вторая — TiPd. Данные выводы требуют своей экспериментальной проверки.

Измерения [30, 31, 65] показывают, что сдвиговая константа C_{44} в TiNi относительно мала (C_{44} и C' соотносятся между собой примерно как 2 : 1). Это означает, что проявление сингулярного вклада в поведение C_{44} данной системы должно быть столь же сильным, как в C'. То обстоятельство, что в TiNI (и пока только здесь) предмартенситное смягчение испытывают оба сдвиговых модуля, может служить серьезным указанием на связь размягчения с ЭТП. Если предположить, что аномальная температурная зависимость C_{44} (T) и C' (T) определяется исключительно сингулярными вкладами, то коэффициент упругой анизотропии $A \equiv C_{44}/C'$ должен слабо меняться с температурой. Подобное наблюдается в опытах [30, 31]. Продолжая данные рассуждения, можно было бы ожидать и одинакового изменения рассматриваемых модулей с давлением, чего в действительности нет. Эксперименты на сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ показывают [65, 66] (рис. 21.6), что C' сразу изменяется

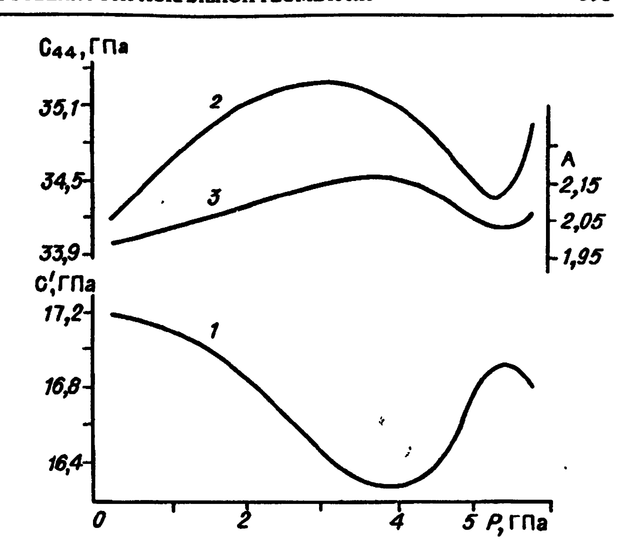


Рис. 21.6. Модули упругости C′ (*1*) и C_{44} (*2*) и коэффициенты упругой анизотропии A (*3*) в зависимости от давления.

аномально с давлением, достигая минимума в окрестности 3,9 ГПа. Модуль же C_{44} вначале возрастает, затем достигает максимума и, наконец, проходит через минимум при ~ 5,3 ГПа. Замечательно, что сразу при $P > 1$ ГПа скорость изменения C′ возрастает — это свидетельствует в пользу представлений о том, что TiNi находится в состоянии, близком к ЭТП, заключающемся в образовании перемычки между двумя дырочными карманами в направлении ГМ.

21.5. Особенности локальной геометрии ПФ и предмартенситные аномалии в B2-соединениях титана

Наиболее убедительные результаты, вскрывающие природу фононной аномалии и B2 → IC перехода в TiNi получены, по нашему мнению, в [8, 9], где в рамках первопринципного метода сильной связи рассчитаны статическая электронная восприимчивость $\chi(\vec{q}, 0)$ и электрон-фононный вклад в динамическую матрицу $\mathcal{D}(\vec{q})$ для фазы B2. Результаты расчета обнаружили совпадающие по форме участки электронной (вокруг точки X, 8-я зона) и дырочной (вокруг Г, 7-я зона) ПФ, приводящие к резкому пику в $\chi(\vec{q}, 0)$ и соответственно провалу в ветви Σ_4 при $\vec{q}_{110} \approx 2/3$ <110> . Провал в ветви Σ_4 возникает как результат сильного электрон-фононного взаимодействия, переводящего электроны из электронного кармана около точки X в дырочный карман около точки Г (переходы 8 → 7). Зануление частоты моды Σ_4 при $\vec{q} = \vec{q}_{110}$ и возникновение IC-фазы в свете данных представлений есть выпадение конденсата из электрон-дырочных пар за счет межзонного взаимодействия электронов через фононы Σ_4. Вопрос о том, существует ли нестинг между 7-м и 8-м листами ПФ в других сплавах на основе Ti в работах [8, 9] не

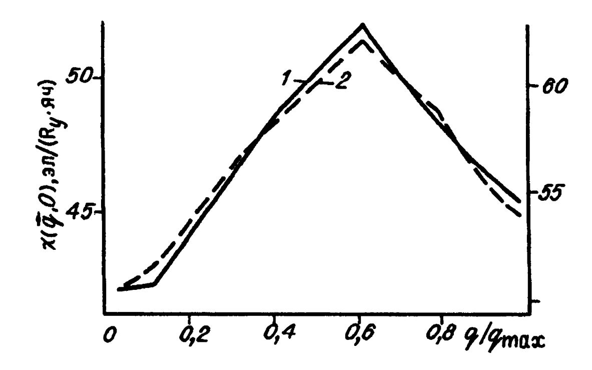


Рис. 21.7. Обобщенная восприимчивость $\chi(\vec{q}, 0)$ в направлении <110>.
1 — TiPt, шкала слева; *2* — TiPd, шкала справа.

исследовался, поскольку, по мнению этих авторов, обсуждаемая структурная неустойчивость TiNi является уникальной.

Результаты расчетов электронной структуры для TiNi и TiPd [57, 59] хорошо совпадают с таковыми из [4, 46, 67] и особенно из [6]. В работе [57] приведены также впервые выполненные расчеты электронной структуры сплава TiPt.

Зависимости $\chi(\vec{q}, 0)$ для TiPt и TiPd вдоль направления <110> приведены на рис. 21.7 (учитывались лишь 7-я и 8-я зоны, выходящие на уровень Ферми). Видно, что функции $\chi(\vec{q}, 0)$ имеют резкие пики практически при одном и том же векторе $\vec{q}_n = 0{,}61$ <110>, близком к $\vec{q}_{110}$. Анализ парциальных вкладов показал, что эти пики обусловлены электронными переходами 8 → 7, причем из состояний Pd и Pt симметрии $d_{x^2-y^2}$ в состояния Ti симметрии d_{xy}.

Для выяснения природы таких пиков обратимся к рассмотрению ПФ. В TiPt она (как и в TiNi [6, 8]) характеризуется двумя замкнутыми электронными карманами, центрированными в точках X и R ($8X_e$, $8R_e$) и двумя замкнутыми дырочными карманами, окружающими точки Г и M ($7Г_h$, $7M_h$); 7 и 8 — номера отвечающих им энергетических полос. Дырочные карманы $7Г_h$ и $7M_h$ вытянуты по наравлению друг к другу, что демонстрирует тенденцию к образованию перемычки (рис. 21.8, *а*). Такая перемычка образуется в TiPd, в результате чего дырочная ПФ (7_h) в этой системе становится открытой по направлениям типа ГМ или <110> (рис. 21.4 и 21.8). Вектор нестинга $\vec{q}_n$ для TiPt указан на рис. 21.8,*а* в плоскости с $k_z = 0$. Это сечение, однако, слабо отражает масштабы нестинга, который распространяется выше и ниже данной плоскости вплоть до $k_z = \pm 0{,}2$. В случае TiPd в плоскости с $k_z = 0$ вообще нельзя найти вектор $\vec{q}_n$, который соединял бы листы ПФ с одинаковой кривизной; это, очевидно, связано с образованием перемычки. О масштабах нестинга в данном соединении (равно как и в TiNi, и TiPt) позволяют судить сечения ПФ в плоскостях с $k_z = \pm 0{,}1$ и в перпендикулярной им плоскости, содержащей вектор нестинга $\vec{q}_n$ (рис. 21.8, *в*, *г*).

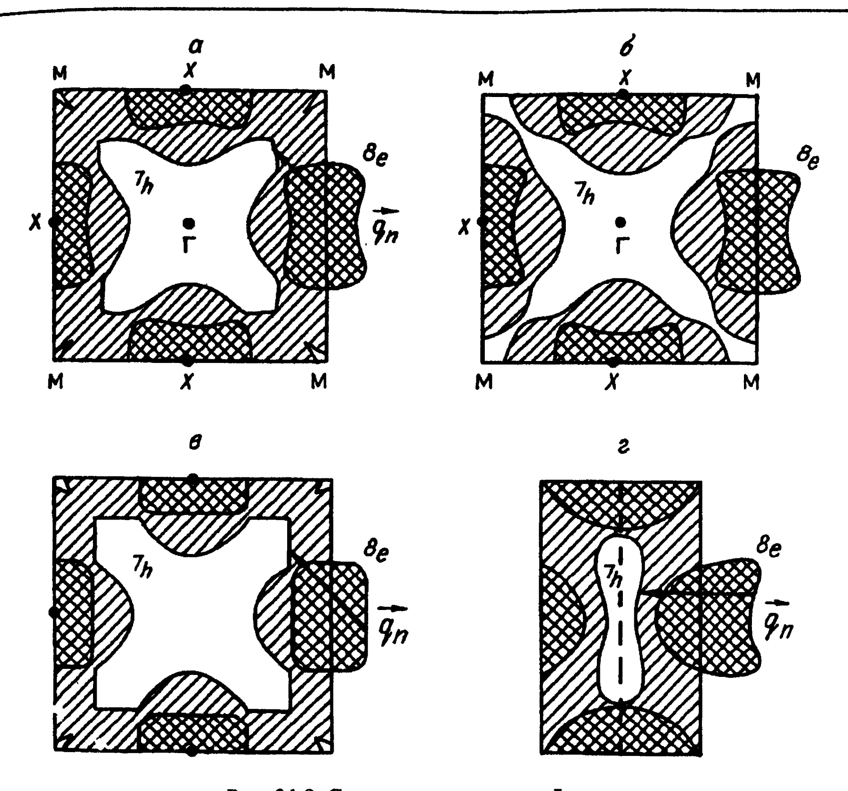


Рис. 21.8. Сечения поверхности Ферми.
а — TiPt, $k_z = 0$; *б* — TiPd, $k_z = 0$; *в* — TiPd, $k_z = \pm 0{,}1$; *г* — TiPd, плоскость, параллельная (110) и содержащая вектор нестинга $\vec{q}_n$.

Помимо нестинга существует ещё одна причина, почему пик $\chi(\vec{q}, 0)$ при $\vec{q} \approx \vec{q}_{110}$ в рассматриваемых соединениях проявляется устойчиво и ярко. Чтобы понять ее, рассмотрим формулу для $\chi(q)$:

$$\chi(\vec{q}) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \sum_{i,j} \frac{f(\varepsilon_i(k))\,[1 - f(\varepsilon_j(\vec{k} + \vec{q} + \vec{g}))]}{\varepsilon_j(\vec{k} + \vec{q} + \vec{g}) - \varepsilon_i(\vec{k})} \tag{21.2}$$

при $i = 8$ и $j' = 7$ без учета знаменателя; в этом случае она просто выражает фазовый объем для переходов 8 → 7. Учитывая на время переходы 8 → 7 лишь из кармана $8X_e$ (но не $8R_e$), будем смещать его относительно поверхности 7_h вдоль <110> (рис. 21.8, *а*, *б*). При $\vec{q} = 0$ разрешенных переходов 8 → 7 нет и отвечающий им вклад в объем $\chi(\vec{q}, 0)$ равен нулю (поверхности $8X_e$ и 7_h не пересекаются). Начиная с $\vec{q} = \vec{Q}_i$, отвечающего касанию этих поверхностей, такие переходы появляются и $\chi(\vec{q}, 0)$ растет вместе с $\vec{q}$ примерно по линейному закону. Далее $\chi(\vec{q}, 0)$ неизбежно проходит через максимум, поскольку при $\vec{q} = \vec{Q}_2$ >

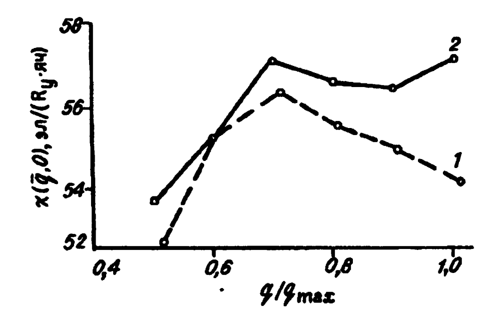


Рис.21.9. Обобщенная восприимчивость $\chi(\vec{q}, 0)$ в TiNi.
1 – <1, 1/2, 0>;
2 – <1, 2/3, 1/3>.

> $\vec{Q}_1$ пересечение поверхностей $8X_e$ и 7_h исчезает снова и фазовый объем обязан обратиться в нуль. Численные расчеты для TiPd показывают, что максимум фазового объема реализуется при $\vec{q} \approx 0,5$ <110> .

Аналогичным образом ведет себя фазовый объем при учете переходов 8 → 7 лишь из кармана $8R_e$: $\chi(\vec{q}, 0) = 0$ при $\vec{q} = 0$ и далее почти линейно растет вместе с $\vec{q}$. Затем $\chi(\vec{q}, 0)$ проходит через максимум, оставаясь, однако, конечным при "больших" $\vec{q}$ вплоть до границы зоны Бриллюэна (ЗБ). Численные расчеты для TiPd приводят к максимуму $\chi(\vec{q}, 0)$ при $\vec{q} \approx 0,7$ <110>. При одновременном учете переходов 8 → 7 из карманов $8X_e$ и $8R_e$ максимум реализуется при $\vec{q} \approx \vec{q}_{110}$. Роль нестинга (учитываемого через знаменатель (21.2)) сводится теперь лишь к "заострению" этого максимума в пик.

Нетрудно понять, что рассмотренный "эффект фазового объема" может способствовать возникновению максимумов $\chi(\vec{q}, 0)$ и при волновых векторах, отличных от $\vec{q}_{110}$ (как и при $\vec{q} = \vec{q}_{110}$ максимумы могут быть достаточно острыми при наличии еще и нестинговых эффектов). Расчеты для TiNi показали, что такими векторами являются $\vec{q}_{210} \approx 2/3$ <1, 1/2, 0>, $\vec{q}_{231} \approx 2/3$ <1, 2/3, 1/3> (рис. 21.9), $\vec{q}_{211} \approx$ $\approx 2/3$ <1, 1/2, 1/2> и др.

Пики $\chi(\vec{q}, 0)$ при $\vec{q} \approx \vec{q}_{110}$ в TiPt и TiPd указывают на возможность образования в них ВЗП, подобных таковым в TiNi. Имеющиеся экспериментальные факты свидетельствуют о том, что при стехиометрических составах ВЗП в них нет. Однако уже небольшие (5%-е) добавки V, Cr, Fe, Co к TiPd вызывают появление в системе несоразмерной (IC)-фазы, очень похожей на таковую в TiNi [18—20], а также 9R-фазы, которая, по мнению авторов работ [18—20], и играет роль соразмерной при "lock-in"-переходе "несоразмерная → 9R". В [18—20] подчеркивалось, что IC-фаза в сплавах на основе TiPd характеризуется большим параметром несоразмерности в положении структурных рефлексов, чем в сплавах на основе TiNi. Так, например, в сплавах $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ параметр несоразмерности δ, определяемый из условия $\vec{q}_{110} = 2/3(1 - \delta)$ <110>, равен всего 0,0045 [11, 12], в сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$ δ меняется при охлаждении от 0,01 до 0,004 [37] (рис. 21.10), тогда как в сплаве $Ti_{50}Pd_{42}Cr_8$ он составляет 0,121. Это согласуется с нашими

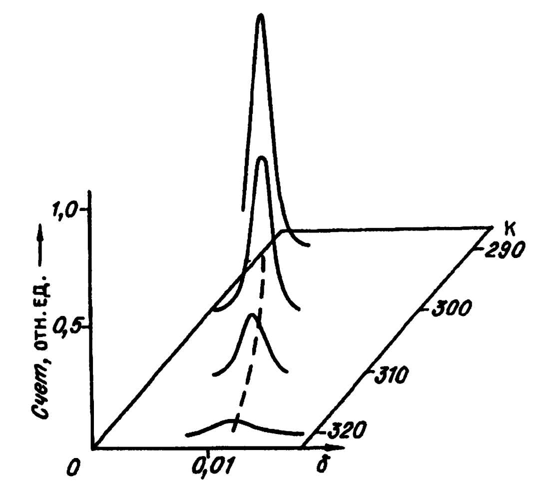


Рис. 21.10. Температурная зависимость интегральной интенсивности экстраотражения (2/3 + δ, 1/3 − δ, 0) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$; последовательность МП B2—R—B19′; T_R = = 265 K [37].

расчетами: пик $\chi(\vec{q}, 0)$ в TiNi соответствует $\vec{q}$ = 0,66 <110>, что ближе к 2/3 <110>, чем 0,61 <110> у TiPd.

Необходимо отметить, что при обсуждении физических причин и возможностей образования в B2-соединениях титана ВЗП, которые отождествляются с IC-фазой, не всегда обращается внимание на следующее обстоятельство. Ярко выраженные предмартенситные явления и формирование IC-фаз имеет место тогда, когда последовательность МП осуществляется по схеме B2 → R(3R, 9R) → B19′(B19). В свою очередь, смена последовательности МП от B2 → B19′(B19) во всем объеме материала происходит лишь при наличии в сплаве оптимальной концентрации примеси замещения (~3 ат.%), которая, как правило, должна быть введена в B2-соединение TiMe вместо Me. При этом атомы примеси должны быть такими, чтобы не приводили к быстрому разрушению сверхструктуры CsCl. На все эти обстоятельства указано в [68].

Из результатов исследований [57, 59] вытекает возможность образования ВЗП в сплавах на основе TiNI, TiPt и TiPd с волновыми векторами, отличными от $\vec{q}_{110}$. В этой связи интересно то обстоятельство, что в TiNi недавно обнаружена [69] так называемая R′-фаза, образующаяся параллельно с уже упомянутой фазой R. R′-фаза характеризуется экстрарефлексами в положениях типа $\vec{q}_{210}$ и $\vec{q}_{321}$, которые, как уже указывалось, доставляют максимумы функции $\chi(\vec{q}, 0)$. Авторы работы [69] полагают, что подобно R-фазе, R′-фаза может рассматриваться как продукт "lock-in"-перехода из некоторого состояния с ВЗП. Данные [57, 59] подтверждают такую возможность.

Двумерный вид $\chi(\vec{q}, 0)$, вычисленный для TiNi в плоскости обратной решетки типа <110> [70], представлен на рис. 21.11. Видно, что $\chi(\vec{q}, 0)$ минимальна в точке Γ и максимальна вдоль направления ΓR вблизи границы ЗБ. Точка $\vec{q} \approx \vec{q}_{111}$ примечательна тем, что в ней достигает максимума вклад в $\chi(\vec{q}, 0)$ от переходов 7 → 7 (внутризонный

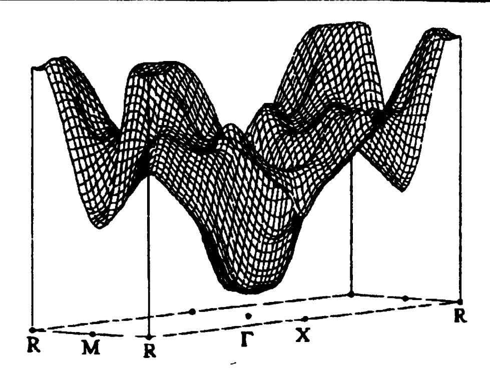


Рис. 21.11. Обобщенная восприимчивость $\chi(\vec{q}, 0)$ для TiNi в плоскости обратной решетки типа <110>.

нестинг), но не полная $\chi(\vec{q}, 0)$. Последняя достигает своих максимальных значений примерно на расстояниях 2/3 от точки Г до границы ЗБ вдоль направлений <110>, <210>, <100> и др., так что из "2/3-максимумов" формируется целый "2/3-хребет". Существенную роль при формировании хребта играют "инверсные" 8 → 7 переходы, хотя роль других переходов также может быть заметной. Так, при формировании максимума по <100> важны еще переходы 7 → 7 и 8 → 8, а максимума по <110> — переходы 7 → 7.

Сопоставим наши выводы с результатами экспериментального изучения эволюции предмартенситных структурных состояний в сплавах на основе TiNi [17, 68]. Согласно данным, представленным в работах [17, 68], при приближении к температуре начала МП ($T_к$ или M_s) реализуется последовательность структурных превращений, начинающаяся с нарастания ближнего порядка смещений атомов (БПС) и заканчивающаяся образованием так называемых промежуточных структур сдвига (ПСС). Эта последовательность в [17] схематически представлена в виде

$$\text{B2} \to \text{БПС} \begin{matrix} \nearrow \text{ПСС} - \text{I} \\ \searrow \text{ПСС} - \text{II}, \end{matrix}$$

где локализованная промежуточная структура ПСС-I предшествует образованию R-, а ПСС-II — B19-мартенсита. Этап перехода от БПС к ПСС определяется по началу отклонения от линейного закона зависимостей $\rho(T)$, $C'(T)$ и появлением экстраотражений на электроно- и нейтронограммах. Легко видеть, что ПСС-I в наших терминах есть не что иное, как несоразмерная IC-структура, обусловленная выпадением конденсата из электрон-дырочных пар. Что касается ПСС-II, появляющейся перед МП B2 – B19′, то условия ее появления и физическая природа требуют специального анализа.

Интересно, что $\chi(\vec{q}, 0)$ принимает максимальные значения вдоль <111> и в чистом титане (рис. 21.12). При этом, как и в B2-соединениях на основе Ti, при $q \approx 2/3$ <111> нет каких-либо особенностей, которые указывали бы на "склонность" Ti к $\beta - \omega$-переходу с точки зрения именно плоских участков ПФ (вопреки выводам из работы

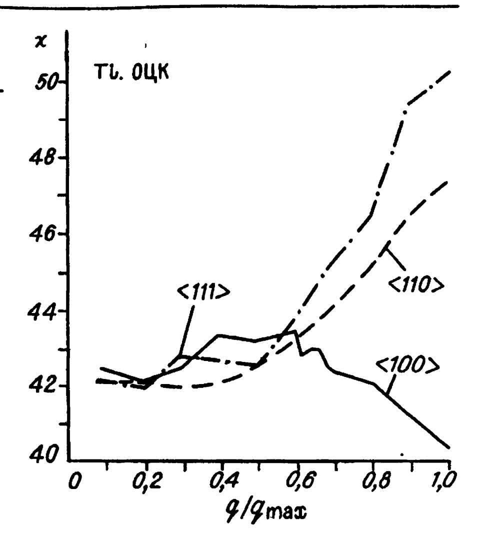


Рис. 21.12. Обобщенная восприимчивость $\chi(\vec{q}, 0)$ в Ti по <100>, <110> и <111>.

[71]). Вместе с тем относительно высокие значения $\chi(\vec{q}, 0)$ по <110> (как и в B2-соединениях), свидетельствующие об относительной мягкости соответствующего продольного модуля и модуля C_{44}, несомненно, способствуют данному переходу. В отличие от соединений в чистом Ti по <110> восприимчивость максимальна не при $q \approx 2/3$ <110> , а на границе ЗБ. Таким образом, можно утверждать, что при переходе от соединений к чистому Ti тенденция к ОЦК—R(9R) переходу трансформируется в тенденцию к переходу ОЦК — ГПУ, который наблюдается в этой системе при нормальном давлении с предварительным смягчением моды Σ_4 при $q = 1{,}0$ <110> [72].

До настоящего времени в литературе оставались сомнения относительно электронной природы несоразмерных фаз в B2-соединениях титана. Прежде всего это связано с тем, что долгое время единственно известной оставалась IC-фаза в сплавах на основе TiNi, обладающая специфическими особенностями: малым параметром несоразмерности δ и нерегулярным расположением сверхструктурных рефлексов в обратном пространстве [11—13, 73]. Принимая во внимание последнее обстоятельство, Ямада [74, 75] предположил, что IC не является "истинной" фазой, а есть гетерогенная смесь матрицы (B2) и однородно распределенных в ней зародышей мартенситной фазы. Зародышами, по мнению авторов работ [74, 75], выступают дефекты решетки, которые в условиях мягкой моды Σ_4 "одеваются в "шубу" смещенных атомов, локально скоординированных по типу будущих мартенситных структур.

Позже Фолкинс и Уолкер [73] в рамках теории Ландау показали, что нерегулярное отклонение экстрарефлексов от их соразмерных положений отнюдь не противоречит представлению о ВЗП или, что то же самое, о волне решеточных смещений. В их теории несоразмерной фазы TiNi(Fe) за первичный параметр порядка выбрана амплитуда моды Σ_4 с $q = q_{110}$. Далее было учтено взаимодействие этой моды с однородной ромбоэдрической деформацией, мерой которого служит величина $1/C_{44}$, где C_{44} — модуль сдвига; ромбоэдрическая деформация, равно как и волна смещений с $q = g_{111}$ выступает здесь в качестве вторичного параметра порядка. При учете указанного взаимодействия конденсация моды Σ_4 вызывает разбиение кристалла на ромбоэдрические домены

четырех различных типов (по числу диагоналей в элементарном кубе). Так как каждый из доменов приводит к симметричному расщеплению исходных брэгговских рефлексов, подобное расщепление в условиях малой ромбоэдричности будет ненаблюдаемо. Другое дело с экстрарефлексами, определяемыми векторами q_{110} и q_{111}. Они будут смещаться из своих положений в меру роста ромбоэдрической деформации, поскольку каждый из них связан лишь с одним или двумя из четырех возможных доменов. Следовательно, эти рефлексы необходимо соотносить не со "средними" (по отношению к последним они будут расположены нерегулярно), а с ромбоэдрическими брэгговскими пиками отдельных доменов.

Обнаружение несоразмерной фазы в TiPd [18—20] окончательно разъяснило вопрос о природе несоразмерной фазы в рассматриваемых соединениях. Такая фаза вполне поддается интерпретации в терминах ВЗП: ее экстрарефлексы распределены по обратной решетке регулярно, а параметр несоразмерности существенно зависит от электронной концентрации [18—20]. Вопреки предположениям, изложенным авторами работ [74, 75], она является "истинной", поскольку макроскопична и имеет четкие границы как с материнской (B2), так и с соразмерной (9R) фазами [18—20]. В пользу ее электронной природы свидетельствуют результаты измерения электросопротивления ρ [19]. Так как образование ВЗП сопровождается частичной диэлектризацией спектра, оно должно приводить к увеличению ρ. И действительно, в момент образования несоразмерной фазы электросопротивление ρ приобретало отрицательный температурный наклон [19]. Если при дальнейшем охлаждении несоразмерная фаза не испытывала каких-либо МП, то полупроводниковый характер зависимости $\rho(T)$ сохранялся вплоть до температуры жидкого азота [19]. Аналогичная ситуация отмечалась в двойных сплавах Ti – Ni с содержанием никеля более 51,25 ат.%, закаленных из области гомогенности B2-фазы [68, 76].

В заключение затронем вопрос, почему в TiNi возникает R-, а в TiPd 9R-структура, хотя движущие силы для переходов в эти структуры, казалось бы, одинаковые. Ключ к ответу, на наш взгляд, состоит в следующем. Как показано в работе [73], необходимым условием реализации R-структуры является относительная малость C_{44}, показателем которой может служить соотношение C_{44}/C_{11}. Для TiNi последнее приблизительно равно 0,2. В сплавах на основе благородных металлов типичные значения данного соотношения лежат в пределах 0,5—0,7, и в них образуется 9R-структура. Из группы сплавов на основе благородных металлов выпадает система AuCd, где $C_{44}/C_{11} \approx 0,3$, в которой образуется ξ_2'-структура, тождественная R [77]. Таким образом, возникновение структуры 9R в TiPd связано, по-видимому, с относительно большим значением C_{44} (к сожалению, истинное значение C_{44} нам неизвестно, поскольку измерений упругих постоянных на монокристаллах TiPd проведено не было).

* * *

Согласно изложенному, для B2-соединений на основе титана характерны три особенности их электронной структуры, играющие принципиальную роль в их структурной стабильности. Первая — это относительно высокая плотность электронных состояний на уровне Ферми $n(\varepsilon_F)$, стабилизирующая высокотемпературную β-фазу за счет высокой электронной и фононной энтропий. При понижении температуры β-фаза становится неустойчивой, поскольку в соответствии с критерием Ямашита в соединениях переходных металлов наименьшей энергией обладает фаза с относительно малой $n(\varepsilon_F)$ (таковой является структура B19).

Вторая особенность рассматриваемых систем состоит в том, что они близки к ЭТП, заключающемуся в образовании или разрыве перемычки между двумя дырочными карманами в 7-й зоне. Данное обстоятельство может служить причиной аномального поведения "длинноволновых" характеристик типа упругих модулей, коэффициентов теплового расширения и т.д. (аномалии ван-ховского типа).

Наконец, третья особенность сплавов — наличие ярко выраженного нестинга между 7-м и 8-м листами ПФ, способного приводить к аномалиям коновского типа в коротковолновых характеристиках, таких как фононный спектр. С этой же особенностью следует связывать переходы B2-структуры в IC-фазы, а также в структуры R и 9R, которые в данном случае являются не чем иным, как пайерлсовскими.

Итак, в B2-соединениях титана предмартенситные аномалии в B2-соединениях титана имеют, по-видимому, электронную природу и представляют комбинацию (!) аномалий и нестабильностей ван-ховского и коновского типов. Уже только одно данное обстоятельство выделяет эти соединения в особую группу металлических систем.

Глава 22

СПЛАВЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Среди нового класса материалов, проявляющих комплекс неупругих свойств — однократный и обратимый эффект памяти формы, сверхэластичность, высокий уровень демпфирования — сплавы на основе никелида титана занимают особое место. Они высокопрочны, технологичны, коррозионно-стойки, обладают биологической и биомеханической совместимостью с живыми организмами и поэтому находят все более широкое применение в медицине и технике. В основе эффектов памяти формы (ЭПФ) лежат мартенситные превращения (МП), важными характеристиками которых являются температуры начала и конца прямых ($M_н$,$M_к$) и обратных ($A_н$,$A_к$) превращений и ширина температурного гистерезиса МП (Г). В главе представлены достижения в управлении указанными характеристиками и ЭФП, полученые в Сибирском физико-техническом институте при Томском госуниверситете и Институте физики прочности и материаловедения СО РАН.

22.1. Сплавы Ti—Ni вблизи эквиатомного состава

В результате систематических исследований установлено [1—7], что сплавы Ti—Ni в зависимости от состава и термомеханической обработки при охлаждении могут испытывать две последовательности МП: B2→B19′ и B2→R →B19′. Здесь B2 — высокотемпературная фаза, упорядоченная по типу CsCl, B19′ — ромбическая с моноклинными искажениями фаза, R — ромбоэдрическая. Наличие двух последовательностей МП тесно связано с диаграммой состояний сплавов Ti—Ni вблизи эквиатомного состава. Согласно [8, 9], область гомогенности B2-фазы TiNi при 1373 K со стороны, богатой никелем, достигает 55,0—57,0 ат. % Ni и быстро сужается с понижением температуры так, что ниже 773 K она отсутствует и TiNi можно считать фазой постоянного состава. В [8, 10] показано, что даже небольшое обогащение атомами титана относительно эквиатомного состава приводит к распаду сплавов на Ti_2Ni и TiNi. Результаты большого числа измерений дают параметр решетки B2-фазы a = 0,301—0,302 нм. Структура Ti_2Ni кубическая, гранецентрированная, типа Fe_3W_3C с 96 атомами в элементарной ячейке [11] и параметром решетки a = 1,13279 нм [12].

В сплавах, обогащенных атомами Ni относительно TiNi, ниже области гомогенности B2-фазы в зависимости от состава, температуры и времени отжига (старения) могут выделяться промежуточные мета-

стабильные фазы, богатые никелем [12—19]: Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3 и, наконец, равновесная η-$TiNi_3$. Последняя имеет гексагональную структуру с 16 атомами в элементарной ячейке (структурный тип DO_{24}) с параметрами решетки a = 0,5103 нм и c = 0,8292 нм. Фаза Ti_2Ni_3 обладает моноклинной элементарной ячейкой с параметрами a = 0,414 нм, b = 0,828 нм, c = 1,352 нм, β = 89,3° [15]. Фаза Ti_3Ni_4 имеет ромбоэдрическую структуру ($R\bar{3}$) с параметрами ячейки a = 0,661 нм и α = 113°65′, которая содержит 14 атомов [12, 14, 15]. Частицы Ti_3Ni_4 имеют овальную чечевицеобразную форму с плоскостью габитуса $\{111_{B2}\}$ [12]; окружены дислокациями несоответствия и являются эффективными источниками внутренних напряжений, которые при некоторых специальных условиях играют определяющую роль в реализации обратимого, так называемого кругового ЭПФ [13, 20]. Они сохраняют когерентную связь с матрицей даже будучи большими по размерам [15]. Формирование выделений, а вследствие этого изменение химического состава, тонкой атомной структуры и упруго-напряженного состояния B2-фазы не может не оказывать влияния на температуру, последовательность и гистерезис МП. В связи с этим к сплавам Ti—Ni, особенно обогащенным атомами Ni, необходимо относиться как к системе сплавов, на что длительное время внимания не обращалось.

Влияние химического состава на характеристики МП в сплавах Ti—Ni изучено в [3]; образцы были закалены в воде из области гомогенности B2-фазы. Исследование методами рентгеноструктурного анализа и малоуглового рассеяния тепловых нейтронов показало, что при $C_{Ni} \leq 52{,}0$ ат. % существует только упорядоченная по типу CsCl B2-фаза с однородным распределением компонентов. В сплавах с $C_{Ni} \geq 52{,}0$ ат. % наблюдается B2 + $TiNi_3$, а при $C_{Ni} < 50{,}0$ ат. % — B2 + Ti_2Ni. В этом случае МП протекают по схеме B2 → B2 + B19′ → → R + B19′ → B19′, т.е. МП в R-фазу осуществляется внутри температурного интервала, в котором происходит основное МП в структуру B19′ (см. рис. 22.1, *а*). Необходимо отметить, что МП в R-фазу полностью подавляется при скорости закалки более чем 10^3 град/с, здесь наблюдается лишь МП B2 → B19′. Из рис. 22.1 видно, что $M_н$, $M_к$ и T_R при увеличении концентрации никеля быстро понижаются и при $C_{Ni} > 52{,}25$ ат. % находятся ниже температуры кипения жидкого азота. Обратное МП осуществляется в одну стадию B19′ → B19′ + + B2 → B2. При этом Г составляет 35—40° (рис. 22.1, *б*). Физическая природа минимума на кривой зависимости Г от C_{Ni} пока не ясна. Заметим, что термический гистерезис при МП B2 ⇄ R лежит в интервале 2—5°, поэтому в дальнейшем обсуждается лишь Г при МП, связанных с образованием и исчезновением мартенситной фазы B19′.

Длительный отжиг сплавов Ti—Ni при 773 K после их предварительной закалки из области гомогенности B2-фазы приводит к следующим последствиям (рис. 22.1, *в*). Во-первых, в сплавах с содержанием никеля $50{,}5 \leq C_{Ni} < 52{,}0$ ат. % меняется последовательность МП — она становится B2 → R → B19′. Во-вторых, T_R, $M_н$ и $M_к$ повы-

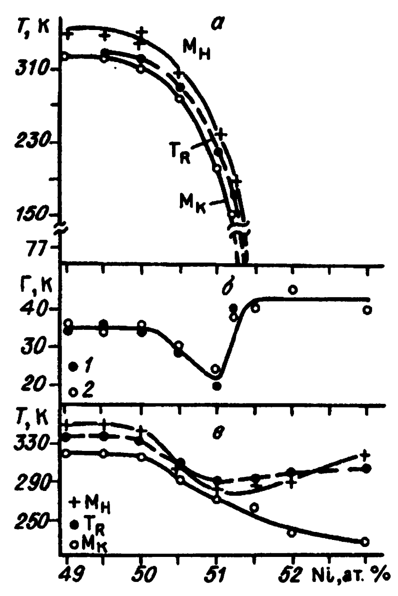


Рис. 22.1. Диаграммы мартенситных превращений при охлаждении (*а*, *в*) и температурный гистерезис Г (*б*) в сплавах Ti—Ni после закалки от 1073 К (*а*) и длительного старения при 773 К (*в*).

1 — закалка, *2* — старение.

шаются; аналогично ведут себя и температуры $А_н$ и $А_к$; Г остается такой же, как после закалки этих сплавов из области гомогенности В2-фазы (рис. 22.1, *б*). Повышение температур $М_н$, $М_к$, $А_н$, $А_к$ обусловлено тем, что в результате длительного отжига при 773 К в сплавах присутствуют крупные выделения частиц Ti_3Ni_4 и $TiNi_3$. Вследствие выделения фаз, богатых никелем, состав окружающей их матрицы смещается в сторону эквиатомного, и температуры МП повышаются. Частицы $TiNi_3$ не испытывают структурных изменений в интервале температур, где протекает МП В2 $\rightleftarrows$ В19′, и заметного влияния на МП не оказывают, исключая влияние через изменение состава матрицы.

Значительно более сложно и интересно изменяются характеристики МП при формировании выделений Ti_3Ni_4. Согласно [1, 2, 4—7], процесс старения сплавов, обогащенных никелем, при $T < 773$ К в общем случае имеет три стадии развития. На первой, наиболее длительной, при низкотемпературном старении (при $T \leqslant 623$ К), в высокотемпературной β-фазе формируется система мелкодисперсных концентрационных неоднородностей типа зон Гинье—Престона, которые обнаружены методом малоуглового рассеяния нейтронов [1]. Вторая стадия характеризуется появлением микровыделений Ti_3Ni_4 и медленным увеличением их объемной доли и размеров частиц; зоны с концентрационными неоднородностями при этом сохраняются. На третьей стадии продолжается увеличение размеров частиц Ti_3Ni_4 и формирование метастабильно-равновесного их распределения в объеме материала.

На разных стадиях изотермического старения характеристики МП ведут себя немонотонно. В образцах, состояние которых соответствует первой и началу второй стадиям старения, наблюдается яркий эффект стабилизации В2-фазы по отношению к МП в структуру В19′, что выражается интенсивным понижением $М_н$. При этом $А_н$ длительное время остается практически неизменной, что ведет к значительному увеличению Г [6]. Понижение $М_н$ обусловлено изменением тонкой кристаллической структуры и формированием упруго-напряженного состояния в высокотемпературной фазе. В конце второй и на третьей

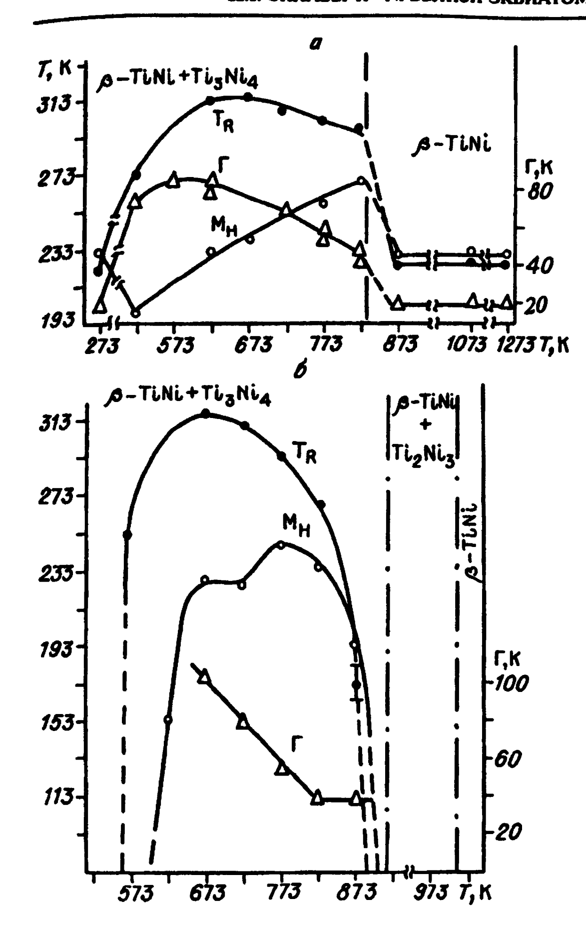


Рис. 22.2. Зависимость T_R, $M_н$ и Г от температуры 2-часовых изотермических отжигов.

Исходное состояние – закалка в воде от 1073 К. *а* – сплав $Ti_{49}Ni_{51}$; *б* – сплав $Ti_{48,5}Ni_{51,5}$.

стадиях старения $M_н$ и $A_н$ монотонно повышаются, причем $M_н$ быстрее $A_н$. Это происходит вследствие уменьшения содержания избыточного никеля и частичного снятия упруго-напряженного состояния в β-фазе.

Возникновение упруго-напряженного состояния и изменение состава β-фазы при формировании выделений Ti_3Ni_4 являются конкурирующими факторами по влиянию на $M_н$, в то время как $A_н$ реагирует в основном на изменение химического состава матрицы. Изменяя структурный и фазовый составы сплавов Ti—Ni с помощью старения, можно целенаправленно и с высокой точностью варьировать основные характеристики МП. Отметим, что T_R в сплавах Ti—Ni на первой и второй стадиях изотермического старения повышается, достигает максимума (~ 300 К), а затем — на третьей стадии — понижается и при определенной концентрации никеля может быть ниже $M_н$, так же, как и после закалки из области гомогенности β-фазы (рис. 21.1, *а, в*). Быстрое возрастание T_R при старении указывает на то, что процесс контролируется ближайшими атомными перераспределениями. Наиболее вероятно, что изменение атомного порядка связано с упорядочением избыточных атомов никеля на узлах подрешетки титана [6], аналогично происходящему в системе Ni—Al [21, 22], что можно рассматривать как первую стадию распада. Вместе с тем изменение последовательности МП в сплавах Ti—Ni от B2 → B19′ к B2 → R → B19′ может быть обусловлено также появлением внутренних упругих напряжений при формировании выделений Ti_3Ni_4.

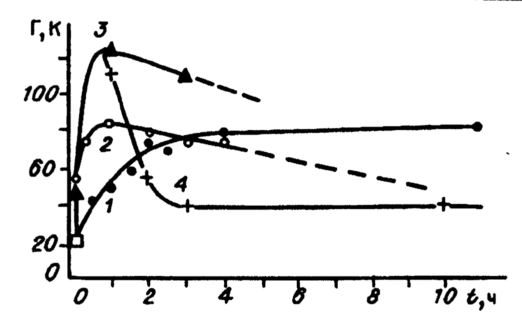


Рис. 22.3. Зависимости температурного гистерезиса МП от времени старения при различных температурах.

1 — 523 К; *2* — 623; *3* — 673; *4* — 773 К в сплавах Ti—Ni с содержанием 51,0 (*1,2*), 51,5(*3*) и 51,2(*4*) ат. % Ni.

Возможность управления температурами, последовательностью и температурным гистерезисом МП R ⇄ B19′ в сплавах Ti—Ni проиллюстрируем на примере двух составов в зависимости от температуры изохронных отжигов в течение 2 ч. Согласно [1, 6, 7], этого времени достаточно для того, чтобы в сплавах произошли основные процессы, связанные с изменением их фазового состава и структурного состояния β-фазы. Из рис. 22.2, *а* видно, что максимальное значение Г в сплаве с 51,0 ат. % Ni достигается после отжига при 573—623 К (т.е. низкотемпературного старения), на стадии развития концентрационных микронеоднородностей и мелкодисперсной фазы Ti_3Ni_4 [6]. В этом же интервале температур отжига наблюдается быстрое повышение T_R, понижение $M_н$ и смена последовательности МП. Температура начала обратного МП B19′ → R($A_н$) практически не изменяется. При повышении температуры отжига интенсивно увеличиваются размеры и объемная доля выделений Ti_3Ni_4, что сопровождается уменьшением Г при одновременном повышении $M_н$ и $A_н$. Ширина температурного гистерезиса возвращается к своему исходному значению после отжига образцов в области гомогенности β-фазы.

При увеличении концентрации никеля до 51,5 ат. % (рис. 22.2, *б*) зависимости $M_н$ и T_R, последовательности МП и Г от температуры изохронных отжигов в целом подобны тем, которые отмечаются в $Ti_{49}Ni_{51}$. Максимальное значение Г достигается при 673 К. Изменение $M_н$ по кривой с максимумом обусловлено следующими причинами. Сразу после закалки образцов из области гомогенности β-фазы $M_н < 77$ К вследствие высокой концентрации никеля в твердом растворе β-фазы и заметного разрушения дальнего порядка по типу CsCl. Повышение $M_н$ при $573 < T < 773$ К связано с уменьшением концентрации никеля в β-фазе, так как в этом интервале температур быстро увеличиваются размеры и объемная доля выделений Ti_3Ni_4, а также восстанавливается дальний порядок в размещении атомов по узлам кристаллической решетки. Понижение $M_н$ при $T > 733$ К обусловлено увеличивающейся растворимостью никеля в β-фазе при дальнейшем повышении температуры.

Результаты исследований показали, что Г в сплавах Ti—Ni может достигать 110—115° (рис. 22.3), при этом $M_н = 210$ К. По-видимому,

это предельные показатели для сплавов двойной системы, которые можно получить, используя только термическую обработку. Сплавы сохраняют удовлетворительную технологичность при изготовлении изделий различного практического назначения, но обладают недостатком, связанным с тем, что $T_R > M_н$. Последнее приводит к частичной релаксации напряжений (до 30 %), развиваемых материалом при эксплуатации в интервале температур 330—210 К. Разработка способов подавления формирования R-фазы выше $M_н$ при условии сохранения низкого значения $M_н$ и высокого Г является важной задачей для удовлетворения все более жестких требований практического использования сплавов с памятью формы.

22.2. Сплавы с высокой температурой ЭПФ

Эффективным способом управления температурами, последовательностью МП и основными характеристиками ЭПФ и сверхэластичности в TiNi считается легирование. Особенно заманчивым представляется разработка сплавов с более высокой температурой проявления ЭПФ, чем в TiNi, что позволяет расширить область технического применения данного класса материалов. Однако многочисленные экспериментальные исследования показали [23—25], что замена титана или никеля третьим элементом приводит в основном к быстрому понижению температур, а затем к полному подавлению МП. Вместе с тем еще в 1977 г. на международной конференции по мартенситным превращениям (ICOMAT-77) академик В.Е. Панин, анализируя движущую силу МП, высказал гипотезу, согласно которой все двойные сплавы, претерпевающие МП, можно разделить на три группы [26].

Одна из подобных групп — сплавы, в которых один из компонентов сам в чистом виде испытывает аллотропное превращение. В соответствии с гипотезой этот компонент и в интерметаллиде может проявлять свои индивидуальные свойства и быть ответственным за МП. В TiNi таким компонентом является Ti, который при охлаждении испытывает аллотропное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ при 1155 К. В связи с этим для разработки сплавов с более высокими температурами МП, чем в TiNi, и, значит, температурами проявления ЭПФ, необходимо следующее. Во-первых, вводить легирующие элементы вместо атомов никеля, сохраняя концентрацию атомов титана неизменной, и, во-вторых, они должны быть такими, чтобы B2(CsCl)-структура сохранялась. Второе не менее важно, чем первое, так как в случае разрушения сверхструктуры резкая особенность в плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми $N(E_F)$ может быть "размыта"; в дальнейшем последнее было показано в расчетах $E(k)$ для частично разупорядоченного TiNi [27, 28]. Результаты проведенного нами анализа показали, что такими элементами могут быть Pd, Pt — 4d и 5d изоэлектронные "аналоги" никеля — и Au, а также элементы платиновой группы, с которыми Ti имеет интерметаллические соединения TiMe с такой же,

как в TiNi, B2(CsCl)-структурой. Кроме того, TiPd, TiPt и TiAu испытывают превращения мартенситного типа при более высоких температурах, чем в TiNi: 510, 1070 и 620 К соответственно [29]. В работе [30] впервые установлено, что при легировании TiNi палладием вместо никеля $M_н$ повышается. Принципиально важными для понимания обсуждаемой проблемы оказались результаты исследования эволюции электронной структуры TiNi, полученные методами рентгеновской фотоэлектронной и ультрафиолетовой электронной спектроскопии на сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ [31, 32]. Согласно теоретическим расчетам плотности электронных состояний в TiNi [33, 34], до 2/3 плотности состояний в $N(E_F)$ составляют d-состояния титана. Результаты экспериментов, осуществленных авторами [31, 32], выявили, что по мере увеличения концентрации палладия относительная доля d-состояний титана на уровне Ферми увеличивается. Это обусловлено двумя обстоятельствами: во-первых, уменьшается концентрация никеля, доля d-состояний которого в окрестности E_F уже в TiNi невысока; во-вторых, d-состояния Pd располагаются в глубине зоны проводимости и практически не дают вклада в $N(E_F)$.

Аналогичная ситуация наблюдается в системах $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$ (где Me — Pt, Au) [32]. Так, в работе [32] отмечается, что не менее важный фактор при обсуждении природы нестабильности β-фазы в B2-соединениях титана — степень dd-гибридизации между d-электронами Ti и Me в соединении. Чем больше относительная доля d-состояний Ti в $N(E_F)$ и чем меньше dd-гибридизация (т.е. чем более "чистыми" являются d-состояния титана в окрестности E_F), тем выше $M_н$ сплава. Другими словами, чем ближе электронные характеристики титана в B2-соединении в окрестности E_F к таковым для чистого титана, тем больше $M_н$ сплава приближается к температуре его аллотропного превращения. В ряду TiNi, TiPd, TiAu, TiPt ковалентная составляющая сил связи между ближайшими атомами Ti—Me в B2-структуре уменьшается (уменьшается степень dd-гибридизации), а относительная доля d-состояний Ti на E_F увеличивается. Расчеты $N(E)$ для TiPd и TiPt, представленные в гл. 21, показали, что основные особенности плотности электронных состояний этих соединений близки к тем, что имеют место в $N(E)$ для TiNi, и подтвердили закономерности изменения электронной структуры в окрестности $N(E_F)$, которые наблюдаются экспериментально при переходе от TiNi к TiPd и TiPt. Развитые выше представления оказались плодотворными при разработке новых сплавов на основе никелида титана с более высокими температурами проявления ЭПФ [24, 25, 35—37].

Установлено, что кристаллическая решетка высокотемпературной фазы трех систем $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$ (где $x = 0-50$ ат. %, Me — Pd, Pt, Au) представляет собой B2-структуру с сохранением упорядочения по типу CsCl. При охлаждении все сплавы испытывают МП. При этом в зависимости от типа легирующего элемента и его концентрации меняются как температуры, так и последовательность МП (рис. 22.4).

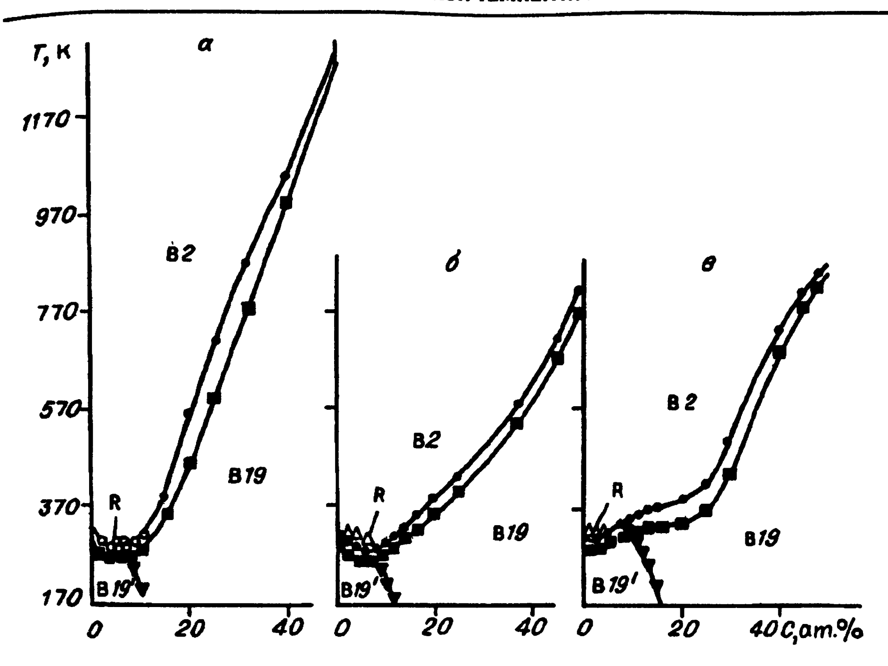


Рис. 22.4. Диаграммы мартенситных превращений сплавов Ti(Ni, Pt) — *а*; Ti(Ni, Pd) — *б*; Ti(Ni, Au) — *в* при охлаждении.

Указанные различия позволяют условно разделить системы сплавов на три группы. К первой относятся сплавы с содержанием легирующего элемента до 6—7 ат.%; для них, как и для TiNi, характерно образование мартенситной фазы со структурой B19′ либо непосредственно из B2-фазы, либо через R-фазу. Последовательность МП: B2 → R → R + B19′ → B19′. Температуры МП в структуру B19′ с увеличением концентрации легирующего компонента вначале несколько понижаются. Физическая причина смены последовательности МП от B2 → B19′ в TiNi к B2 → R → B19′ в $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$ тесно связана с наличием оптимальной концентрации примеси замещения и упорядоченным размещением этих атомов по узлам кристаллической решетки. В сплавах второй группы дальнейшее увеличение содержания третьего компонента меняет последовательность МП, и они представляют собой следующую цепочку: B2 → B2 + B19′ → B2 + B19′ + B19 → B19. К третьей группе относятся сплавы с содержанием палладия, платины или золота более 13—15 ат.%. В таких сплавах последовательность МП имеет наиболее простой вид: B2 → B2 + B19 → B19. Температуры МП, начиная с этих составов, резко увеличиваются по сравнению с TiNi, а термический гистерезис МП составляет 25—40°.

Результаты исследования неупругих свойств показали, что ЭПФ наблюдается во всех сплавах систем $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$, причем особенности накопления и возврата неупругой деформации имеют прямую связь с температурами, последовательностью и кристаллической структурой

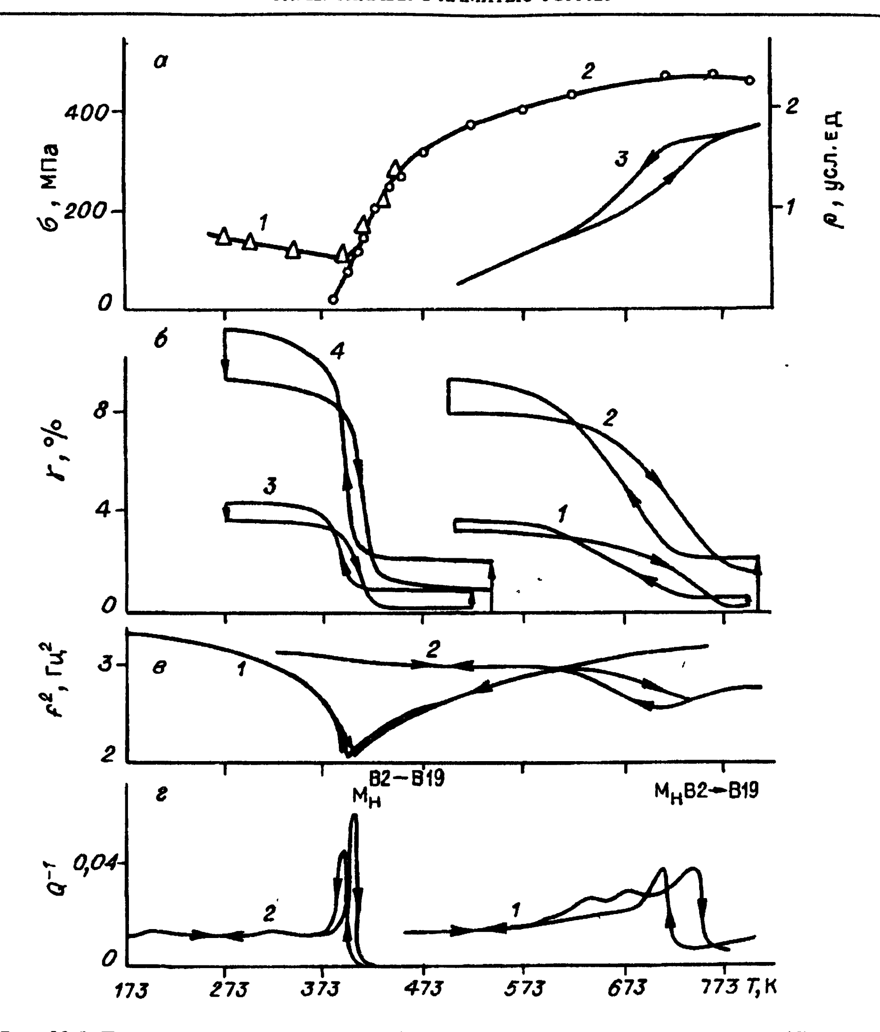


Рис. 22.5. Температурные зависимости (*а*) напряжения мартенситного сдвига (*1*), генерируемого напряжения (*2*) и электросопротивления (3); обратимые изменения деформации (*б*) под напряжением 110(*1*), 280(*2*), 90(*3*) и 315 МПа (*4*); квадрат частоты колебаний (*в*) и внутреннее трение (г).

Сплавы: Ti – 34 ат. % Ni – 16 ат. % Pt, кривые *1*, *2*, (*а*); *3*, *4*, (*б*); *1* (*в*); *2* (*г*) и Ti – 25 ат. % Ni – 25 ат. % Pt, кривые *3* (*а*), *1*, *2* (*б*); *2* (*в*) и *1* (*г*).

образующихся мартенситных фаз. Общие закономерности проявления ЭПФ для всех сплавов следующие: охлаждение образцов сплавов под постоянно действующей внешней нагрузкой приводит к интенсивному накоплению неупругой деформации в температурном интервале прямого МП, а после снятия нагрузки форма образца восстанавливается при нагреве в интервале обратного МП (рис. 22.5, *б*).

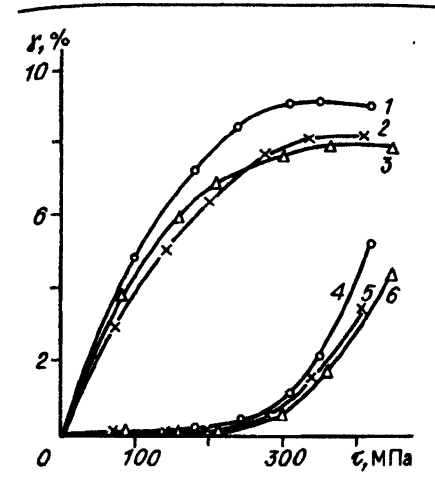


Рис. 22.6. Зависимости обратимой (*1—3*) и остаточной пластической (*4—6*) деформаций от приложенного при охлаждении напряжения в сплавах Ti — 25 ат.% Ni — 25 ат.% Pd (*1, 4*), Ti — 34 ат.% Ni — 16 ат.% Pt (*2, 5*), Ti — 30 ат.% Ni — 20 ат.% Au (*3, 6*).

Особый интерес представляют сплавы третьей группы с последовательностью МП B2 → B2 + B19 → → B19, которые обладают высокотемпературным ЭПФ, поэтому представим их более подробно. Накопление и возврат неупругой деформации в таких сплавах происходят в одну стадию с температурным гистерезисом, соответствующим гистерезису МП. Неупругая деформация в них не превышает 8—9 %, для реализации которой требуются достаточно высокие напряжения по сравнению со сплавами, близкими по составу к TiNi (рис. 22.6). При внешних напряжениях, которые необходимы для накопления обратимой деформации, наблюдается появление заметной пластической составляющей деформации сплавов, вклад которой быстро нарастает по мере увеличения внешней нагрузки. По мере смещения МП в область все более высоких температур доля неупругой деформации уменьшается, но быстро увеличивается ее пластическая составляющая. Видимо, в основном по этой причине ЭПФ в сплавах системы Ti(Ni, Pt) при $T > 1100$ К не отмечается.

Наряду с проявлением ЭПФ сплавы обладают высоким демпфированием. На рис. 22.5, *г* видны острые пики внутреннего трения Q^{-1}, максимумы которых приходятся на середину интервалов прямого и обратного МП. Температурная зависимость квадрата частоты свободных колебаний образца, отражающая поведение модуля сдвига $G(T)$, в широком интервале температур перед МП является аномальной. Это свидетельствует о предмартенситном "размягчении" соответствующих упругих постоянных. Сплавы данной группы при нагреве в заневоленном состоянии после предварительной деформации генерируют реактивные напряжения (рис. 22.5, *а*). Реактивное напряжение в этих сплавах значительно выше, чем в сплавах на основе TiNi с небольшим содержанием легирующего элемента, что указывает на их высокие механические характеристики и прежде всего на высокое значение предела текучести $\sigma_т$. Последнее, видимо, обеспечивает термоупругий характер МП и, как следствие, ЭПФ.

В связи с проявлением высокотемпературного ЭПФ вызывают интерес представления, развиваемые в работе [38], где предполагается, что ЭПФ в сплавах обусловлен единственностью обратного пути исчезновения мартенситной фазы при нагреве. Дело в том, что

формирование мартенситной фазы из исходной сопровождается образованием дефектной структуры, что увеличивает энергию системы и затрудняет прямое МП. Атомы в процессе МП при нагреве должны двигаться в строго обратном направлении для того, чтобы освободить энергию, затраченную на образование дефектов кристаллической структуры и энергию двойникования. Возможность иного варианта реализации обратного МП привела бы ко все большему накоплению энергии в системе при термоциклировании и в конечном итоге к подавлению МП. Рассматриваемые в классической теории термоупругости упругие поля можно, таким образом, трактовать как ориентированные микронапряжения, которые однозначно задают путь движения атомов при обратном МП, обеспечивая тем самым восстановление исходной формы образца. По терминологии, употребляемой В.А. Лихачевым [38], ориентированные внутренние микронапряжения создают "энергетический коридор", определяющий направление движения атомов при обратном МП. Расчеты деформации решетки при МП B2 → B19 в рамках модели Бейна с использованием параметров элементарной ячейки структур B2 и B19 для конкретных сплавов показывают хорошее согласие с экспериментальными характеристиками неупругой деформации.

В последнее время появились сведения о высокотемпературном ЭПФ при легировании TiNi цирконием и гафнием [39, 40]. МП и неупругие свойства сплавов Ti(Ni, Zr) исследованы в работах [39, 40]: температуры МП и температурный интервал проявления ЭПФ смещаются в область более высоких температур, чем в TiNi (350—450 К), при увеличении содержания циркония от 7 до 22 ат.%. Результаты наших исследований системы $Ni_{50}Ti_{50-x}Zr_x$ (где x = 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 30,0; 50,0 ат.%) показали, что МП испытывают только те сплавы, содержание циркония в которых не превышает 25 ат. %. Отметим, что при легировании TiNi цирконием первоначально происходит некоторое снижение температуры начала МП B2 → B19′ (рис. 22.7). Минимальное для данных сплавов значение $M_н$ = 310 К достигается при 5,0 ат. % Zr. Дальнейшее легирование TiNi цирконием сопровождается интенсивным повышением температур МП; последовательность МП при этом не меняется. Превращение B2 ⇄ B19′ — фазовый переход I рода с температурным гистерезисом 40—50°; формирование фазы B19′ сопровождается увеличением электросопротивления (рис. 22.7). При содержании циркония более 30 ат. % в сплавах образуются фазы на основе $NiZr(B_f)$ и $Ni_{10}Zr_7$, B2-фаза отсутствует и МП не наблюдается. Во всех сплавах с МП имеет место ЭПФ.

Кривые на рис. 22.7, *в*, *г* отражают типичные закономерности проявления неупругих свойств данных сплавов при МП. Накопление неупругой деформации γ при охлаждении в условиях постоянно приложенного внешнего напряжения τ и возврат γ без нагрузки при последующем нагреве имеет одностадийный характер. Видно, что ЭПФ, как и МП B2 → B19′, в зависимости от содержания циркония можно реализовать при температурах от 273 до 473 К. Во всех сплавах,

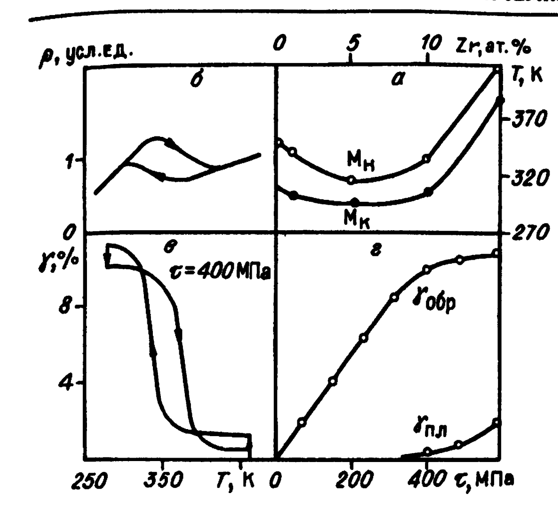


Рис. 22.7. Концентрационная зависимость $M_н$ и $M_к$ МП B2 → B19′ в сплавах $Ni_{50}Ti_{50-x}Zr_x$ (*а*); температурные зависимости электросопротивления (*б*) и неупругой деформации (γ) при приложенном в условиях охлаждения напряжении τ = 400 МПа (*в*), зависимости обратимой ($\gamma_{обр}$) и пластической ($\gamma_{пл}$) составляющих деформации от приложенного при охлаждении напряжения в сплаве $Ni_{50}Ti_{40}Zr_{10}$.

независимо от содержания циркония, обратимая неупругая деформация $\gamma_{обр}$ линейно увеличивается с ростом τ до некоторого предельного значения γ_{max}, составляющего 10—12 %. Соответствующие им значения τ_{max} зависят от концентрации циркония и возрастают с увеличением его содержания в сплаве. При $\tau > \tau_{max}$ в сплавах отмечается быстрое увеличение необратимой (пластической) составляющей деформации, следствием чего является значительный недовозврат γ после нагрева образцов выше $A_к$. В целом система Ni—Ti—Zr перспективна для разработки сплавов с более высокими температурами проявления ЭПФ.

Глава 23

РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ И КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ МЕТАЛЛОВ

23.1. Основные положения

Уникальные возможности контролируемой модификации химического состава, структуры и свойств тонких поверхностных слоев металлов и сплавов имеет метод высокодозной ионной имплантации (ВИИ) [1—6]. Последний позволяет получить в поверхностных слоях составы сплавов, недоступные ни одному из традиционных металлургических способов. При этом достигается образование твердых растворов и формирование вторичных фаз, не предсказуемых равновесной диаграммой состояния. Сочетание высокого пересыщения твердого раствора, дисперсного, структурного и субструктурного упрочнения создает уникальные эффекты повышения поверхностной прочности, износо- и коррозионной стойкости и улучшения других свойств, определяющих служебные характеристики материалов.

В связи с этим в последнее десятилетие модификация поверхностей материалов ионной имплантацией находит все более широкое применение в качестве промышленной технологии многократного повышения ресурса работы изделий и инструмента [3—5]. Однако по причине отсутствия серийных надежно аттестованных источников ионов и еще не сложившейся системы научных и инженерных знаний об эффектах ионной имплантации в металлах и сплавах сегодня актуально исследование физических основ данной перспективной технологии.

На рис. 23.1 представлены основные процессы и явления, сопровождающие ВИИ. Можно выделить две качественно различные области модифицируемого ионной имплантацией приповерхностного слоя. Первая — область, непосредственно примыкающая к внешней поверхности и имеющая измененный химический состав (легированный приповерхностный слой, толщина которого примерно соответствует проективному пробегу ионов). Вторая область — подслой, характеризующийся наличием дефектов деформационного типа, прежде всего дислокаций, толщина его значительно превышает толщину легированного слоя.

Элементарные процессы, происходящие в легированном слое, можно разделить на столкновительные и диффузионные. Имплантированные ионы, теряя энергию в атомных и электронных столкновениях, останавливаются с распределением по глубине $n(z)$ (см. рис. 23.1). Если энергия, передаваемая ионом атома мишени, достаточна для смещения последнего, то образуются вторичные каскады атомов отдачи. Оста-

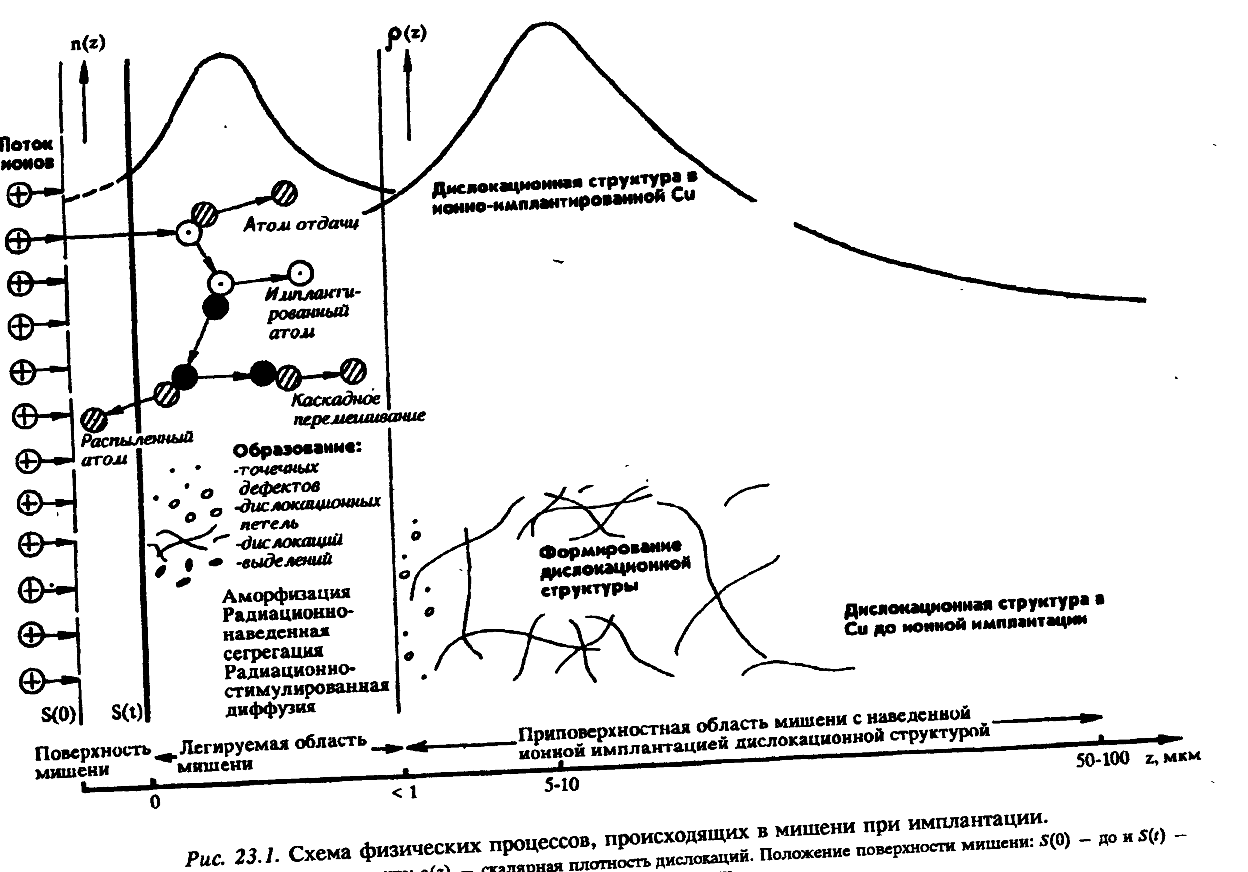


Рис. 23.1. Схема физических процессов, происходящих в мишени при имплантации.

$n(z)$ — концентрация легирующего элемента; $\rho(z)$ — скалярная плотность дислокаций. Положение поверхности мишени: $S(0)$ — до и $S(t)$ — после ионной имплантации.

навливаясь, атомы отдачи образуют распределения точечных дефектов замещения и межузельных атомов. На месте выбитых атомов остаются вакансии. Если вторичные каскады развиваются вблизи поверхности, то при достаточной энергии атома отдачи возможен его выход (распыление) из мишени.

После завершения столкновительных процессов на стадии термализации при повышенной температуре мишени возможно протекание диффузионных процессов. Обычно считается, что в диапазоне температур 0,3—0,6$T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления материала мишени) основную роль играет радиационно-ускоренная диффузия и радиационно-стимулированная сегрегация. При больших температурах диффузия протекает по обычному механизму. На этой стадии в легированном слое происходит коагуляция точечных дефектов, образование дислокаций и дислокационных петель.

При обычно используемых энергиях ионов (20 — 200 кэВ) их проективный пробег в металлах не превышает долей микрона. В то же время обнаружено, что модификация структурного, а иногда и фазового состояния имеет место в подслое толщиной до нескольких десятков или сотен микрометров [7] (вторая область на рис. 23.1). Указанная особенность получила в литературе название "эффект дальнодействия". При исследовании структурно-фазовых превращений в тонких модифицированных ионной имплантацией приповерхностных слоях достоверная информация может быть получена лишь при использовании современных экспериментальных методов. Как правило, применение их требует значительных материальных и временных затрат. Кроме того, получая результаты в статическом виде, эксперименты часто не позволяют определить динамику явления, выявить превалирующие процессы с целью направленного воздействия на них при разработке технологий. В связи с этим особо важное значение приобретает метод компьютерного моделирования, позволяющий в сочетании с экспериментом значительно ускорить разработку новых технологий на основе метода ВИИ и целенаправленно конструировать технологические режимы обработки высокоэнергетичными ионами для достижения заранее заданных свойств поверхностных слоев обрабатываемых материалов.

23.2. Структурно-фазовые превращения при ионной имплантации и их влияние на механические свойства металлов и сплавов

Достоверную информацию для исследования фазово-структурных превращений в тонких ионно-имплантированных приповерхностных слоях (учитывая возможность проявления неизвестных ранее эффектов) можно получить лишь при использовании комплекса современных экспериментальных методов: рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, электронной и оже-спектроскопии, вторичной ионной масс-спектроскопии и других методов в сочетании с изучением механических свойств.

Благодаря применению указанных методов, а также компьютерного моделирования к настоящему времени получены следующие основные результаты.

1. Расчеты показывают, что вследствие каскадов столкновений концентрация вакансий в металлах может превышать соответствующую для предплавильных температур [2]. При этом коагуляция точечных дефектов уже при дозе $7 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ приводит к формированию вакансионных и межузельных петель. В таких условиях в атомных каскадах реализуются столкновения, смещения и атермическое взаимодействие имплантированных атомов с вакансиями, приводящие к значительному расширению области существования твердых растворов и формированию фаз, не предсказываемых диаграммой состояния.

2. Наличие значительного пересыщения и достаточно низкая температура имплантируемого объекта (173—573 К) в сочетании с радиационно-ускоренной диффузией [8] при ионной имплантации создают уникальные условия для формирования тонкодисперсных вторичных фаз. Однако внутри каскада может происходить и растворение мелкодисперсных фаз, в том числе, например, радиационное разупорядочение атомно-упорядоченных частиц. Так, установлено, что при имплантации углерода в железо [9] или различные стали непосредственно в процессе имплантации формируются карбиды типа Fe_xC_y, а при имплантации азота — нитриды типа Fe_xN_y [10]. При этом размер частиц нитрида железа при дозе 10^{17} см$^{-2}$ составляет 10—30 нм. При увеличении дозы эти частицы вырастают до 30—40 нм [10].

3. При ионной имплантации во многих исследованных случаях в поверхностных слоях возникают высокие сжимающие напряжения. Считают, что релаксация этих напряжений приводит, в частности, к зарождению дислокаций и их движению в глубь материала, где формируются дислокационные структуры деформационного типа [11, 12]. Например, при имплантации ионов азота и аргона в никель до дозы 10^{16} см$^{-2}$ уровень напряжений достигает 10^5—10^6 МН/см^2, а плотность дислокаций — 10^{10}—10^{11} см$^{-2}$ [11]. Высокие напряжения связаны, по-видимому, с большой плотностью дефектов кристаллического строения, различием параметров решетки имплантированного слоя. Предполагается также, что релаксация внутренних напряжений в указанном слое может быть движущей силой мартенситных превращений, наблюдаемых не только в самом слое, но и на удалении от поверхности, значительно превышающей проективный пробег ионов [13]. Подробно эффекты “дальнодействия“ будут рассмотрены в следующих разделах.

4. Уникальные возможности воздействия ионной имплантацией на структуру металлов проявляются в формировании качественно новых состояний, отвечающих металлическим стеклам. Показано, что состав аморфизированных сплавов, получаемых в поверхностных слоях при ионной имплантации, близок к найденным в аналогичных системах при закалке из жидкого состояния. Обычно такая закалка каскадов смещений, эффективная температура в которых для тяжелых ионов может

превышать температуру плавления, происходит со скоростями 10^{14}—10^{18} К/с.

Существенный интерес представляют исследования эффектов ионной имплантации в системах, где элементы мишени и имплантируемые атомы нерастворимы в равновесных условиях. Ранее такие системы исследовались на примере имплантации ионов вольфрама в медь [14, 15]. Эти системы являются одним из примеров реализации качественного изменения структуры поверхностного слоя — ее аморфизации [14]. Можно предполагать, что и предшествующие аморфизации состояния существенно изменяют физико-химические и механические свойства поверхностных слоев и, следовательно, их влияние на соответствующие свойства объемного материала должны быть заметными и легко обнаруживаемыми в эксперименте.

В большинстве известных работ отечественных авторов обработка металлов ионами проводится на экспериментальных импульсных или стационарных имплантерах в паромасляном вакууме 10^{-3} Па. В то же время известно, что даже в безмасляном вакууме 10^{-3}—10^{-4} Па ионная имплантация сопровождается загрязнением поверхности адсорбируемыми из рабочей камеры атомами газов (углерода, кислорода и др.). Так, при имплантации сильных карбидообразующих элементов (Ti, Zr, Hf, V) происходит насыщение приповерхностного слоя углеродом [9, 16].

Однако дополнительное насыщение примесями внедрения при ионной имплантации может оказать положительный эффект как дополнительный упрочняющий фактор. Известно, например, что углерод определяет эффективное закрепление дислокаций в ОЦК-решетке [17], этому же способствует образование карбидов с высокой дисперсностью, что обычно имеет место при имплантации. Кроме того, в данном случае при деформации формируются структуры с высоким уровнем внутренних напряжений и достигается значительное повышение прочности.

Другим способом получения предельно высокого дисперсного упрочнения является совместная имплантация ионов металлов и газов одновременно. Такая возможность имеется на отечественных установках типа "Титан" [18]. По-видимому, указанный метод представляет новый технологический способ целенаправленного изменения химического и фазового состава ионно-имплантированных слоев.

В работе [19] установлено, что в результате имплантации молибдена ионами молибдена с частотой следования импульсов 10 Гц до дозы 10^{17} $см^{-2}$ происходит изотропное увеличение параметра решетки поверхностного слоя на 8 %, а также образование мелкодисперсных карбидов типа MoC_x. Поскольку при имплантации одноименными ионами следовало ожидать лишь появления в поверхностном слое дефектов кристаллического строения, наблюдаемое увеличение параметра решетки и образование высокодисперсных карбидов молибдена, по-видимому, связано с насыщением имплантируемого слоя углеродом вследствие адсорбции облучаемой поверхностью углеводородов остаточных газов. При этом значительная доля углерода остается в твердом растворе, что наряду с наличием высокодисперсных когерентных карбидов молибдена

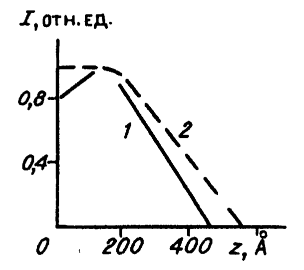


Рис. 23.2.. Распределение имплантированной в молибден примеси по глубине.

1 – медь; 2 – углерод. Энергия ионов 85 кэВ, доза 10^{16} см$^{-2}$.

обусловливает существенное увеличение параметра решетки поверхностного слоя.

При имплантации ионами меди с частотой следования импульсов от 1 до 10 Гц при условии хорошего теплоотвода (температура мишени ниже 373 К) в работе [20] обнаружено формирование ультрадисперсной микроструктуры с размером субмикрообластей 4—7 нм. Параметр решетки при этом возрастает на 2 % по сравнению с исходным материалом и так же, как в описанном выше случае, происходит образование карбидов типа MoC_x.

На рис. 23.2 по результатам данных оже-спектроскопии представлен профиль концентрации распределения по глубине имплантированных в молибден атомов меди и углерода. С увеличением глубины концентрация атомов меди возрастает, достигая максимума при 15 нм, максимальное проникновения меди составляет 45 нм. Не симметричный относительно поверхности профиль концентрации имплантированной примеси, по-видимому, обусловлен самораспылением. Профиль концентрации углерода несколько отличается от соответствующего для меди. С поверхности до глубины 25 нм содержание углерода практически постоянно, затем идет спад, и на глубине 50 нм концентрация достигает исходного уровня. В отличие от результатов [21] увеличения содержания кислорода в данном случае не обнаружено. Последнее, вероятно, связано с высокой летучестью оксидов молибдена. Представленные данные еще раз свидетельствуют о существенном насыщении имплантированного слоя углеродом. Вероятно, при имплантации меди наблюдаемые структурные изменения связаны со стабилизацией дефектов структуры атомами углерода и меди в тройной метастабильной системе Mo—Cu—C.

Можно предполагать, что интенсивность диспергирования решетки поверхностных слоев при имплантации должна зависеть от температуры разогрева и количества углерода, попадающего в мишень. Последнее, как известно, в свою очередь зависит от температуры мишени [22] и частоты следования импульсов [23]. При частоте более 20 Гц поток десорбированных молекул углеводородов из углеводородной пленки, всегда имеющейся на поверхности мишени в техническом вакууме, превысит скорость их адсорбции [24]. По этой причине количество попадающих в мишень атомов углерода должно быть сведено к минимуму. Действительно, при имплантации ионов меди с частотой 10 Гц при повышенной температуре мишени (T = 473 К) за счет термоизоляции

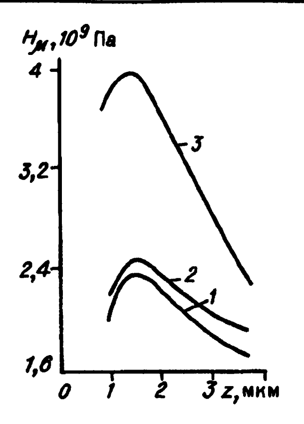


Рис. 23.3. Зависимость микротвердости поверхностного слоя молибдена от проникновения индентора.

1 — исходный рекристаллизованный молибден; 2 — имплантация ионами меди; 3 — имплантация ионами меди с последующим отжигом 1273 К в течение 1 ч.

держателя образца, несмотря на наличие адсорбированной углеводородной пленки, интенсивного диспергирования не наблюдается. В тех же условиях в образцах с предварительно нанесенным на поверхность достаточно толстым слоем углеводородов (вакуумное масло), не десорбирующимся полностью за время проведения имплантации, происходит интенсивное диспергирование структуры поверхностного слоя и увеличение параметра решетки, как и в случае имплантации в холодную мишень. При этом также формируется мелкодисперсный карбид Mo_2C.

При имплантации ионов меди с частотой 50 Гц, что соответствует минимальному попаданию углерода в мишень вследствие полной десорбции углеводородной пленки, диспергирования не наблюдали при обеих указанных выше температурах мишени. Таким образом, эффект диспергирования поверхностных слоев молибдена отмечался только в условиях легирования одновременно атомами меди и углерода.

Послеимплантационный отжиг молибдена с диспергированной структурой при 1273 К в течение 1 ч приводит к трансформации диспергированной структуры в мелкокристаллическую с размером зерен 0,5—0,8 мкм. В этом состоянии поверхностный слой обладает существенно более высокой микротвердостью по сравнению с исходным состоянием и диспергированной структурой (рис. 23.3). Обнаружено, что такая обработка приводит к существенному (на 120 К) уменьшению температуры перехода рекристаллизованного молибдена в хрупкое состояние [25].

Уже в первых исследованиях по изучению высокотемпературной ползучести на примере висмута, облученного ионами висмута, олова и сурьмы, было обнаружено значительное упрочнение, выразившееся в уменьшении скорости и увеличении энергии активации ползучести [26—28]. Авторы цитируемых работ связывают упрочняющее влияние обработки ионами с расщеплением дислокаций в поверхностных слоях за счет скопления радиационных дефектов и имплантированных примесей на дислокациях. К сожалению, в указанных работах не проведено изучения микроструктуры поверхностных слоев после обработки ионами. По этой причине остается неясным, имело ли место дисперсное

упрочнение, например, за счет адсорбции атомов газов на поверхности и их последующего миксинга. В [29] проведено исследование влияния ионной имплантации германием, теллуром, индием и углеродом на ползучесть поликристаллов молибдена в широком интервале температур (1173—1473 К) и нагрузок. Энергии ионов составляли 60—350 кэВ, дозы $\approx 10^{16}$ $см^{-2}$. Исследуемые образцы имели толщину 0,2 мм. Оказалось, что имплантация углеродом в зависимости от температуры и нагрузки может значительно увеличивать либо, наоборот (при $T > 1373$ К), понижать сопротивление ползучести, а в некоторых условиях заметного влияния не обнаруживается. Наиболее эффективное упрочнение достигается имплантацией с последующим отжигом (уменьшение скорости ползучести более чем в 20 раз). Эффект упрочнения в рассматриваемом случае связан с дисперсным упрочнением карбидами, а его исчезновение и даже разупрочнение при высоких температурах — с их растворением. Имплантация другими, использованными в цитируемой работе, элементами, являющимися примесями замещения в решетке молибдена, также приводила к увеличению (более чем на порядок) или замедлению (не более чем в 2 раза) скорости ползучести, либо влияние было минимальным. Следует отметить, что эффект упрочнения в этом случае достигается только с помощью обработки "имплантация плюс отжиг". Во всех остальных случаях наблюдали эффект разупрочнения. При близких значениях скорости ползучести последний имел отчетливо выраженную немонотонную зависимость от температуры.

В работе [25] в идентичном описанному выше структурном состоянии образцы молибдена после имплантации ионами меди и последующего отжига испытывали на ползучесть. Существенного отличия в скорости ползучести на второй стадии по сравнению с неимплантированным молибденом не обнаружено (сравнение кривых *1* и *2* на рис. 23.4). В имплантированных образцах лишь немного уменьшаются продолжительность стадии неустановившейся ползучести и степень деформации, накапливаемая на этой стадии. При обработке ионами титана и азота одновременно в поверхностном слое молибдена формируются нитриды титана и молибдена размером порядка 10—20 нм с высокой объемной долей. После обработки эффект увеличения микротвердости при комнатной температуре примерно соответствует достигаемому для имплантации медью с последующим отжигом (рис. 23.4, кривая *3*). Однако при $T = 1373$ К скорость ползучести образцов толщиной 0,5 мм почти не изменяется (сравнение кривых *1* и *3*). Существенные отличия характера кривых ползучести наблюдаются на образцах толщиной 0,4 и 0,3 мм (кривые *4* и *5*), здесь кривые ползучести имеют ступенчатый вид, аналогичный соответствующим для образцов молибдена с упрочненным методом внутреннего окисления поверхностным слоем толщиной в десятки микрон [30]. Появление ступенек на кривых ползучести есть следствие упрочнения поверхностных слоев, имеющее место при толщинах последних в доли микрона. В известной нам литературе ранее этот эффект не отмечался. Анализ дислокационных моделей, описывающих влияние на пластическую деформацию состояния тонких поверх-

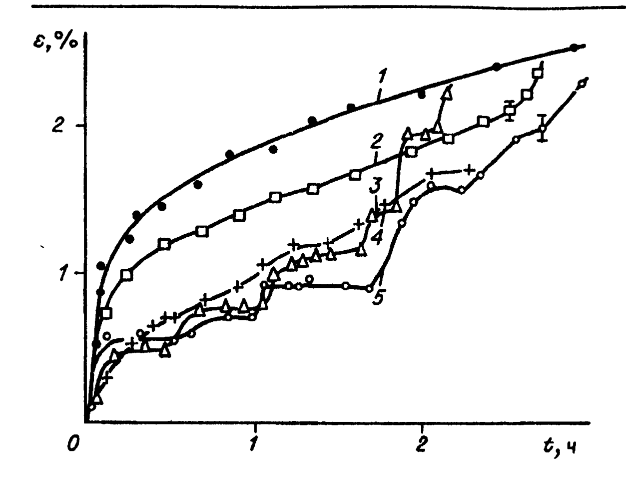


Рис. 23.4. Кривые ползучести образцов молибдена толщиной 0,5 мм (*1*—*3*), 0,4 мм (*4*) и 0,3 мм (*5*).

1 — исходный рекристаллизованный молибден; *2* — после имплантации ионов меди (доза 10^{17} $см^{-2}$; *3*—*5* — после совместной имплантации ионов титана и азота (доза 10^{17} $см^{-2}$).

ностных слоев [31], свидетельствует о невозможности объяснения данного эффекта в рамках таких представлений. Можно предположить, что природа эффекта связана с особенностями процессов, протекающих при пластической деформации, на мезоуровне. Для ее понимания, по-видимому, необходимо привлечь представления мезомеханики среды со структурой [32], рассмотренные в гл. 1 данной книги.

Таким образом, при высоких температурах влияние тонких (менее микрона) упрочненных методом ионной имплантации поверхностных слоев на ползучесть молибдена оказывается незначительным. При этом отчетливо проявляется масштабный эффект: кривые ползучести тонких (толщиной менее 0,4 мм) образцов с модифицированным поверхностным слоем толщиной менее 1 мкм имеют ступенчатый вид. С увеличением толщины образцов (более 0,5 мм) модификация поверхностного слоя не изменяет вида кривых и сопротивления ползучести. Заметим, что ионная имплантация поверхности существенно замедляет начальные этапы развития ползучести тонких образцов (рис. 23.4, кривые *3*—*5*). Однако при этом время до разрушения и предельная деформация близки к соответствующим для неимплантированного молибдена.

В рассмотренном примере эффект разупрочнения при ползучести ионно-имплантированного молибдена не был обнаружен. Заметное увеличение скорости ползучести наблюдается на ванадиевом сплаве V—Cr—Zr—C (сплав ВЦУХ) после имплантации ионами хрома (энергия E = 100 кэВ, доза $\Phi = 10^{17}$ $см^{-2}$). При T = 1373 К скорость установившейся ползучести после имплантации увеличивается более чем в 2 раза (рис. 23.5, сравнение кривых *1* и *2*). Поскольку облучение проводили при частоте 10 Гц, то, как отмечалось выше, поверхностный слой, как и при имплантации молибдена, насыщался углеродом. Об этом свидетельствует обнаруженное автором работы [33] значительное (почти на 20 %) увеличение межплоскостных расстояний [34], причем в других кристаллических направлениях данного типа (присутствующих

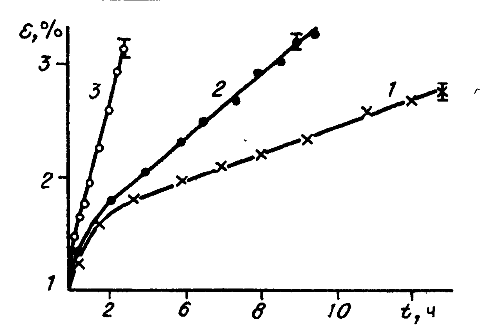


Рис. 23.5. Кривые ползучести ванадия (сплав ВЦУХ) при 1373 К, σ = 72 МПа.

1 — исходное рекристаллизованное состояние; *2* — после имплантации ионами хрома (доза 10^{17} см$^{-2}$); *3* — с покрытием из хрома.

на электрограмме) изменений этого показателя не происходило. То есть в результате комплексного легирования углеродом и хромом в поверхностном слое исследуемого сплава возникали тетрагональные искажения (c/a = 1,27). Наблюдаемые изменения подтверждают, что легирующие элементы в основном находятся в твердом растворе. Действительно, следов присутствия значительного количества мелкодисперсных карбидных фаз не обнаружено.

Наиболее простым способом проверки изложенного предположения о разупрочняющем влиянии диффузионного потока является испытание на ползучесть с нанесенным на поверхность электролитическим покрытием из хрома. При этом также наблюдается увеличение скорости ползучести (см. рис. 23.5). В обоих случаях (после имплантации и с покрытием) диффузионные потоки хрома, который в исследуемых условиях преимущественно диффундирует по границам зерен, вызывают увеличение скорости зернограничного проскальзывания примерно в 3 раза. Данный факт свидетельствует о том, что, по-видимому, ускорение ползучести ванадия, имплантированного хромом, происходит вследствие известного эффекта активации границ зерен диффузионным потоком [35]. Заметно меньший эффект активации ползучести после имплантации хромом по сравнению с его диффузией из покрытия, вероятно, связан с тормозящим влиянием углерода и, возможно, микрокарбидов или комплексов V—C, Cr—C, не обнаруживаемых при электрографическом исследовании, на движение дислокаций в зернах и проскальзывание по границам зерен.

23.3. Моделирование высокодозной ионной имплантации

Как показывают экспериментальные данные (см. разд. 23.1), результаты ионно-лучевой модификации свойств материалов во многом определяются композиционным составом легированного слоя после облучения. Поэтому важное значение имеет достоверное предсказание состава имплантированной мишени, в чем большими возможностями обладает метод компьютерного моделирования.

Для расчета состава мишени при высокодозной ионной имплантации (ВИИ) разработана модель DYCOD [36]. Она основана на формализме

Фоккера—Планка и описывает изменение концентрационного состава мишени на глубине z в течение времени t системой уравнений неразрывности для концентрации $n_k(z, t)$ каждого компонента k:

$$\frac{\partial n_k(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_k(z, t)}{\partial z} = Q_k(z, t), \tag{23.1}$$

где $Q_k = j_k^0 \cdot F_k(z, t)$; j_k^0 — плотность потока ионов; $F_k(z, t)$ — функция распределения атомов сорта k; j_k описывает все потоки, приводящие к перераспределению атомов сорта k. В таком подходе основная задача состоит в корректном описании всех взаимозависимых потоков j_k.

Наиболее существенной особенностью ВИИ по сравнению с низкодозовой является релаксация решетки мишени в результате накопления большого количества дефектов. Связанные с релаксацией потоки атомов j^r мы математически описываем по механизму гомогенной релаксации, используемой в программе TRIDYN [37].

Для этого механизма условие равновесия определяется из соотношения $\sum \Omega_k \cdot n_k(z, t) = 1$ (Ω_k — объем атома сорта k), а релаксационные потоки атомов разных сортов взаимосвязаны: $j_k^r / n_k = \mathrm{const}$. Следовательно, релаксационные потоки также подчиняются уравнению неразрывности, но с источником

$$Q_k^r(z, t) = \Delta n_k \sum_{l=1} \Omega_l \frac{\Delta n_l(z, t)}{\Delta t},$$

где Δn_k — изменение концентрации каждого компонента за время Δt.

Задавая на поверхности граничное условие с учетом распыления со скоростью v и предполагая, что для диффузионных потоков справедлив закон Фика, получим систему базовых уравнений модели DYCOD [36]:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n_k(z, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} D_k(z, t) \frac{\partial n_k(z, t)}{\partial z} + [v(t) - u(z, t)] \frac{\partial n_k(z, t)}{\partial z} - \\ &- r(z, t) n_k(z, t) + Q_k(z, t), \\ u(z, t) &= \int_0^z r(z', t) dz', \quad r(z, t) = \sum_i \Omega_i \cdot Q_i^r(z, t). \end{aligned}\right\} \tag{23.2}$$

Модель учитывает процессы диффузии, распыления, релаксации плотности мишени, внедрения ионов и перераспределения атомов мишени.

На основе модели DYCOD и программ, рассчитывающих функционалы в системе уравнений (23.2), разработан пакет программ, моделирующий динамику композиционного состава мишени при ВИИ. Начальными данными служат концентрация элементов и геометрия мишени, тип и энергия ионов, доза имплантации Ф. Моделирование ведется шагами по дозе ΔФ. На каждом шаге по программе TRION рассчитываются распределения ионов, точечных дефектов и парциальные коэффициенты распыления, в программе HEAT — профиль температуры.

В программе PIRSON распределения аппроксимируются и являются начальными данными для DYCOD. В итоге имеем состав мишени после имплантации дозы ΔФ. Шаг ΔФ выбирается достаточно малым для линеаризации коэффициентов уравнения (23.2). Моделирование продолжается до достижения требуемой дозы Ф.

23.3.1. Программа TRION

Программа TRION разработана для расчета спектральных, угловых и пространственных (продольных и поперечных) распределений ионов, вложенной энергии и атомов отдачи, коэффициентов отражения и распыления при имплантации в однородные и сложные по составу слоистые мишени [38].

TRION моделирует перенос ионов и вторичных атомных каскадов в веществе методом Монте-Карло. Для программ, основанных на этом методе, очень важна проблема производительности вычислений, достижение требуемой статистической точности за приемлемое расчетное время. Почти все известные монте-карловские программы [39—44] основаны на малоэффективной схеме последовательных столкновений, отсюда большие сложности возникают как при моделировании высокоэнергетической ионной имплантации и при рассмотрении процесса распыления, так и при динамическом моделировании.

Программа TRION основана на высокопроизводительной схеме катастрофических столкновений, в которой в отличие от модели последовательных столкновений отдельно рассматриваются только те упругие столкновения, которые происходят либо с рассеянием на угол, больший, чем критический ϑ_c, либо с передачей энергии Q, большей, чем энергия катастрофы Q_c, а остальные учитываются в модели группировки.

Длина пробега S между катастрофическими столкновениями разыгрывается в TRION из вероятностного распределения $W(S)dS = \exp(-\psi)d\psi$, которое, как показало, например, исследование [45], более корректно описывает траекторию ионов, чем приближение "среднего пути", использованного в TRIM [46].

В формуле (23.1) $\psi = \int_{E_2}^{E_1} \sigma_n(E) \cdot N/\beta(E)dE$ — среднее число катастрофических столкновений иона при замедлении от энергии E_1 до E_2; $\sigma_n(E)$ — сечение катастрофических столкновений; N — концентрация атомов мишени; $\beta(E)$ — сумма упругих атомных столкновений с малой передачей энергии $\beta_n(E)$ и неупругих электронных взаимодействий $\beta_e(E)$.

Реализация схемы катастрофических столкновений в TRION, описанная в [38], учитывает в отличие, например, от TRIM изменение сечений ядерных и электронных потерь энергии и их влияние на пробег, что особенно существенно при высоких энергиях ионов.

На рис. 23.6 приведены результаты тестового расчета функции распределения ионов бора, имплантированных в оксид кремния. Электрон-

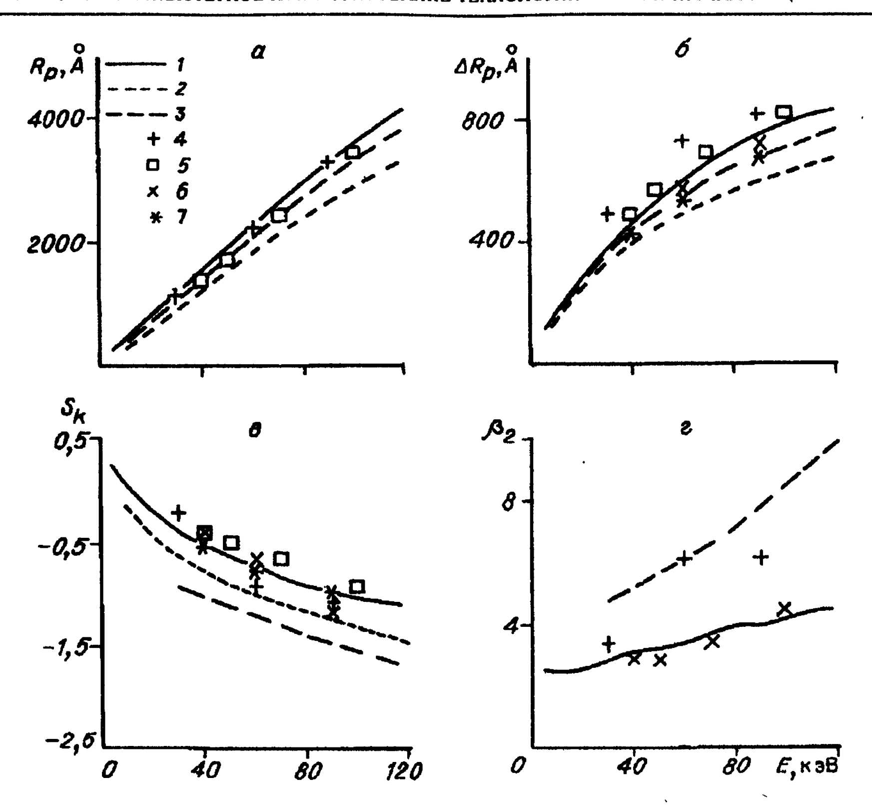


Рис. 23.6. Моменты функции распределения ионов бора, имплантированных в оксид кремния, в зависимости от энергии.

1 – TRION; *2* – [49]; *3* – TRIM [46]; *4* – [50]; *5* – [51]; *6* – [52]; *7* – [53].

ная тормозная способность рассчитана по теории "эффективного заряда" [47]. Межатомное взаимодействие описывалось "универсальным" потенциалом [48]. Обычно рассчитывалось 10^4 траекторий ионов. Энергия остановки иона полагалась равной E_d. Использованы следующие обозначения: R_p — средний проективный пробег, ΔR_p — стандартное отклонение, S_k — коэффициент асимметрии, β_2 — коэффициент эксцесса. На рисунке заметен существенный разброс экспериментальных данных, поэтому указан метод получения: ВИМС — вторично-ионная масс-спектроскопия, "нейтроны" — метод ядерных реакций. Видно, что результаты моделирования по программе TRION (кривые *1*) хорошо согласуются как с расчетами по транспортной теории (*2*) и по программе TRIM (*3*), так и с экспериментальными данными. Причем расхождение наших результатов с экспериментальными по сравнению с другими теориями обычно значительно меньше. Вероятно, это обусловлено использованием более точных сечений взаимодействия. Относительные расхождения результатов моделирования с экспериментом значительно

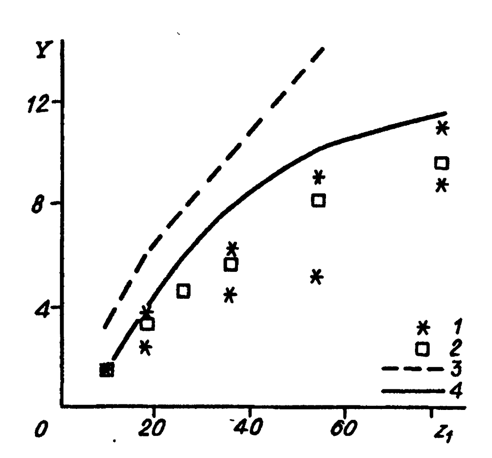


Рис. 23.7. Коэффициент распыления железа различными ионами с энергией 45 кэВ.

1 – эксперимент [54]; *2* – TRION; *3* – теория [55]; *4* – теория [56].

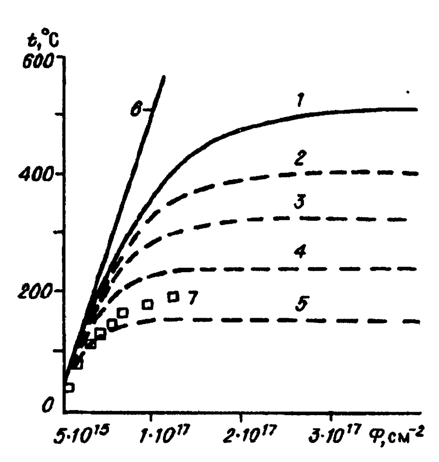


Рис. 23.8. Зависимость температуры поверхности пластины толщиной 1 см от дозы облучения для разных средних плотностей тока.

j = 10,3 (*1*), 5,2 (*2*), 3 (*3*), 1,5 (*4*), 0,6 (*5*) мкА/см^2 и без учета излучения (*6*).

7 – экспериментальные данные для j = 0,6 мкА/см^2.

больше для третьего и четвертого моментов, чем для первых двух. Это связано как с их большей чувствительностью к деталям распределения и может зависеть от метода измерений (рис. 23.6, *г*), так и с большей статистической ошибкой при моделировании.

Пример тестового расчета коэффициента распыления Y представлен на рис. 23.7 для случая облучения железа различными ионами с энергией 45 кэВ. Использовалась плоская модель поверхности и предполагалось, что атомы отдачи образуются, если переданная им энергия больше, чем U_s (энергия потенциального барьера на поверхности). Как видно из данных, приведенных на рисунке, в расчете по программе TRION получено значительно лучшее согласие с экспериментом по сравнению с известными аналитическими теориями Сигмунда [55] и Йамамуры [56].

23.3.2. Программа HEAT

Для расчета тепловых полей в мишени при ВИИ разработана программа HEAT, основанная на решении одномерного уравнения теплопроводности Фурье [57]

$$c(T)\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial z}\right] + F_{de}(z, t) \qquad (23.3)$$

с соответствующими начальными $T(z, 0) = T_0 = 20$ °C и граничными

$$\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0} = P_0(T),\ \lambda(T)\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=l} = P_l(T).$$

условиями. Здесь $c(T)$ — теплоемкость; ρ — плотность вещества; $\lambda(T)$ — коэффициент теплопроводности; $F_{de}(z, t)$ — плотность потока вложенной энергии; $P_z(T) = \varepsilon \cdot \sigma_b(T^4(z) - T_0^4)$ — поток излучения с поверхности; ε — степень черноты; σ_b — постоянная Стефана — Больцмана. Функцией источника уравнения является распределение вложенной энергии, рассчитываемое по программе TRION.

Проведенные исследования для импульсно-периодических имплантеров типа "MEVVA" [58], "ДИАНА" [59] показали, что основным параметром имплантера, определяющим тепловой режим облучаемого материала при ВИИ, можно считать среднюю плотность тока j [60]. На рис. 23.8 приведены результаты расчета средней температуры пластины из стали ШХ-15 в зависимости от дозы облучения ионами W с энергией 100 кэВ для разных средних плотностей тока. Измеренные в Республиканском инженерно-техническом центре СО РАН температуры (точки *7*) оказались близки к расчетным для той же j.

23.3.3. Программа PIRSON

При использовании результатов монте-карловского моделирования в расчетах ВИИ возникает проблема их корректного представления. Обычно такие результаты получают в виде гистограмм или моментов распределения, которые требуется аппроксимировать. В этих целях мы используем систему функции Пирсона $f(z)$, каждая из которых определяется как частное решение дифференциального уравнения [61]

$$\frac{1}{f(z)}\frac{df(z)}{dz} = \frac{d_0 z - c_0}{C}, \tag{23.4}$$

где

$$C = b_0 + b_1 z + b_2 z^2,\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)dz = 1.$$

Параметры d_0, c_0, b_0, b_1, b_2 выражаются через первые четыре момента функции $f(z)$. В работе [62] нами восстановлен вид каждой функции Пирсона и получены формулы, связывающие ее параметры с моментами. Там же показано, что для унимодальных функций (а такими являются функции I—VII и XI типов) области определения четвертого момента β_2 при произвольном третьем S_k не пересекаются, следовательно, значение S_k и β_2 могут служить однозначными критериями выбора аппроксимирующей функции Пирсона.

Распределения (23.4) нормированы на бесконечном интервале, и их параметры являются функциями бесконечных центральных моментов. Однако моменты распределений, полученных в результате моделирования, определяются на полубесконечном интервале и их необходимо

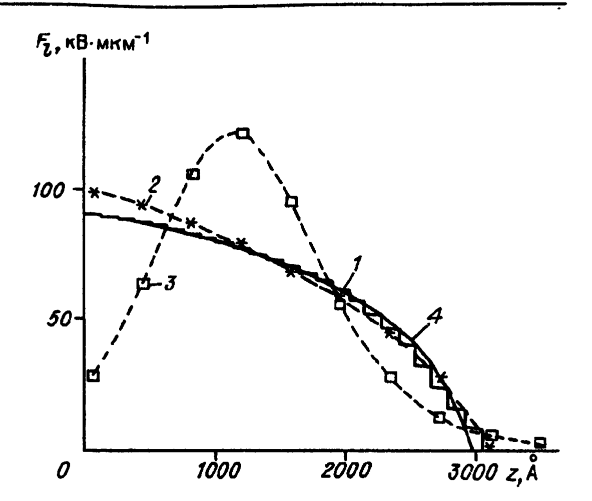


Рис. 23.9. Распределение электронных потерь протонами, имплантированными с энергией 20 экВ в Si.

1 — расчет по программе TRION; *2* — функция Пирсона типа IV, построенная по методу [49]; *3* — аппроксимация по исходным моментам гистограммы (функция Пирсона типа I); *4* — расчет по программе PIRSON (функция Пирсона типа VI).

перенормировать. Аналитически такое преобразование можно провести только для функций типа IV и XI [61, 62], коэффициентами рекуррентных соотношений между моментами которых служат сами параметры распределения, а не гамма-функции, как для других типов. В программе PIRSON аппроксимация осуществляется подгонкой теоретического распределения к исходному по каждому из четырех первых моментов. Исследование, проведенное нами в работе [62], показало, что обычно используемые для аппроксимации функции Гаусса и Пирсона IV [49] имеют ограниченную область применения, и их распространение на всю область (S_k, β_2) приводит к существенным погрешностям. Так, из рис. 23.9 видно, что аппроксимация гистограммы (расчет по программе TRION) по методу [23] дает значительную ошибку (кривая 2). Для корректной аппроксимации необходимо использовать весь набор унимодальных функций Пирсона (кривая *3*), а также осуществлять перенормировку моментов (кривая *4*).

23.3.4. Результаты расчетов по программе DYCOD

Большое влияние на результаты имплантации (прочностные свойства, ползучести и др.) оказывает науглероживание мишени (см. разд. 23.1). С целью исследования влияния этого процесса на состав мишени по программе DYCOD проведен анализ результатов ВИИ в условиях паромасляной откачки для разных давлений остаточных газов в рабочей камере. Показано [63], что влияние процесса науглероживания на распределение имплантированной примеси значительно как по форме распределения, так и по внедренной дозе.

Распределение ионов хрома, имплантированных с энергией 150 кэВ и дозой $2 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ в железо на имплантере непрерывного типа [64] при давлении $p \simeq 10^{-4}$—10^{-5} Па, приведено на рис. 23.10. Наблюдается существенное различие в форме распределений между эксперименталь-

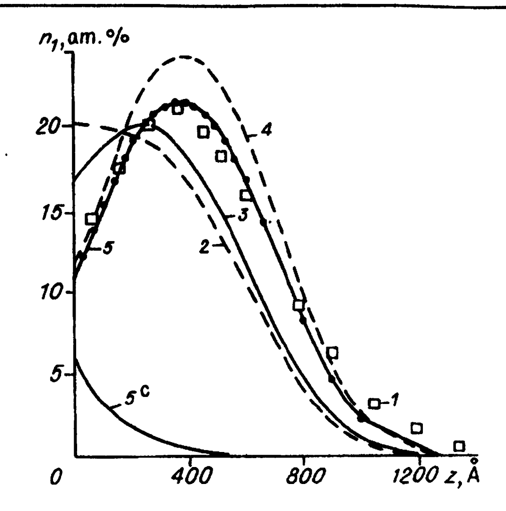


Рис. 23.10. Распределения хрома (*1*—*5*) и углерода (5^c) в железе, имплантированном ионами хрома с энергией 150 кэВ до дозы $2 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$. *1* – эксперимент [64]; *2* – IMPLNT [64]; *3* – DYCOD; *4* – DYCOD с Y (Cr → Fe) = 2; *5* и 5^c – DYCOD с учетом науглероживания.

ными данными (точки *1*) и расчетом (кривая *2*), выполненным по программе IMPLNT в [64]. Авторами [64] это различие объясняется неучетом в IMPLNT процесса каскадного перемешивания. Однако расчет (кривая *3*) по программе DYCOD показывает, что принятие данного процесса во внимание позволяет лишь незначительно улучшить согласие с экспериментом.

Моменты функции распределения ионов, а также коэффициенты распыления рассчитывались по программе TRION и приведены в табл. 23.1.

По нашему мнению, основной причиной расхождений является различие между теорией и экспериментом в значении коэффициента распыления Y. Коэффициент Y, рассчитанный по программе TRION, мало зависит от дозы имплантации и равен 4 (табл. 23.1). Однако расчет с $Y = 2$ (кривая *4* на рис. 23.10) значительно улучшает согласие теории с экспериментом. Предполагается, что причина столь значительного уменьшения Y связана с науглероживанием поверхности, которое всегда имеет место при имплантации карбидообразующими ионами даже в столь высоком вакууме.

Для учета этого процесса система уравнений (23.2) должна быть дополнена уравнением такого же типа, но для концентрации атомов углерода $n_c(z, t)$, внедряющихся в мишень с коэффициентом диффузии D_c, и с граничным условием на поверхности, учитывающим накопление углерода.

Путем сравнения расчета с экспериментом найдено (кривая *5* на рис. 23.10), что в данном случае накопление углерода на поверхности сталей происходит по мере изменения поверхностной концентрации ионов в соответствии с фазовой диаграммой тройной системы ион—C—Fe так, что углерод полностью связан в соединениях с ионами [63]. Кривая 5^c отражает прогнозируемое распределение углерода. Исследование механизма внедрения углерода с поверхности в глубь мише-

Таблица 23.1. Моменты функции распределения ионов и коэффициенты распыления при имплантации ионов Cr с энергией 150 кэВ в железо

Материал мишени	R_p	ΔR_p	S_k	β_2	Y
	Å				
Fe	533,1	234,7	0,21	2,66	4,0
Cr	581,6	253,9	0,23	2,65	4,05
Cr_7C_3	558,5	228,0	0,11	2,64	Cr 1,398; C 0,835

ни показало, что распределение углерода в мишени с хорошей точностью описывается процессом каскадного перемешивания, а роль тепловой диффузии незначительна при температурах до 70—80°С.

При облучении в низком вакууме, обычном для технологических имплантеров, в результате полимеризации углеводородов на поверхности мишени происходит быстрый рост углеродной пленки (разд. 23.1). Математически задача ВИИ в этом случае также описывается системой уравнений (23.2), но для двуслойной системы, состоящей из непрерывно увеличивающегося со скоростью 10—20 монослоев в секунду слоя углерода и подслоя из атомов исходной матрицы. Расчет для такой системы, результаты которого приведены на рис. 23.2, также позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом.

23.4. "Эффект дальнодействия" в ионно-имплантированных металлах и сплавах

При исследовании процессов взаимодействия ионных пучков с твердым телом основное внимание уделяется поверхностному слою, легируемому при ионной имплантации. Структурно-фазовые превращения (экспериментальные исследования и компьютерное моделирование) в этом слое при высокодозной ионной имплантации рассмотрены в первом и втором разделах настоящей главы. Как отмечено, в указанном слое происходит изменение химического состава (легирование) и структуры (образование выделений и метастабильных фаз, аморфизация, появление радиационных дефектов и т.п.), формируется дислокационная структура, возникает большое количество дислокационных петель, а также кластеров точечных дефектов. Причем плотность дислокаций может возрастать на несколько порядков [65] и оказывать существенное влияние на механические и другие свойства материала.

Неожиданным было, однако, наблюдение того, что область характерного изменения дислокационной структуры может простираться на глубины в десятки микрон, т.е. толщина модифицированного слоя оказывается на несколько порядков больше, чем проективный пробег ионов. Последнее коррелирует с данными по изменению микротвердости и износостойкости по глубине. Если характер изменения структуры непосредственно вблизи облученной поверхности в целом согласуется с имеющимися в настоящее время теоретическими представлениями о

взаимодействии ионов с твердым телом, то природа "дальнодействующего влияния" ионных пучков на структуру металлов еще ждет серьезного анализа. Наиболее строгим и правильно отражающим суть явления можно считать следующее определение эффекта. "Эффект дальнодействия" при ионной имплантации заключается в формировании дефектной структуры в приповерхностном слое облучаемой ионами мишени, толщина которого существенно больше (по крайней мере, на порядок) толщины поверхностной легируемой области (см. рис. 23.1).

Как следствие изменения дефектной структуры при ионной имплантации в металлических материалах могут изменяться физико-механические (поверхностная прочность, износостойкость) и другие свойства. Изменение свойств может происходить для приповерхностных слоев, толщина которых много больше толщины легируемых поверхностных слоев. Все экспериментальные результаты, приведенные в литературе и касающиеся "эффекта дальнодействия", можно разделить на две группы. К первой необходимо отнести работы, в которых авторы зарегистрировали существенное повышение физико-механических характеристик (микротвердости, износостойкости) для различных материалов на глубинах от единиц до десятков (и даже сотен) микрон [3, 5, 66—72]. Вторая группа — это работы, в которых обнаружено: а) аномально глубокое залегание дефектов, индуцированных ионным облучением: дислокационных петель, пор, точечных дефектов и кластеров точечных дефектов [73—80]; б) формирование дислокационных структур [12, 77, 78, 80—96] и изменение структурно-фазового состояния [97—103] в приповерхностных слоях, толщина которых много больше толщины легируемого при имплантации поверхностного слоя. Для исследования авторы использовали разнообразные методы: метод каналирования α-частиц, просвечивающую дифракционную электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, полевую ионную микроскопию, метод ядерного гамма-резонанса и др. Мы считаем, что экспериментальные результаты, приведенные в работах второй группы, — прямое доказательство проявления "эффекта дальнодействия" при ионной имплантации кристаллических тел.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований дислокационных структур, формирующихся в приповерхностных слоях чистых металлов (α-Fe, Cu, Mo) и сплавов (дисперсно-упрочненный сплав Cu—Co—Al и титановый сплав ВТ18У) при высокодозной ионной имплантации. Ионная имплантация проводилась в частотно-импульсном и непрерывном режимах. Имплантировались различные ионы, отличающиеся по радиусу, массе и энергии. Энергия ионов варьировалась в интервале 40—250 кэВ, а падающая доза ионов — $1 \cdot 10^{16}$—$1 \cdot 10^{18}$ см$^{-2}$.

Образцы Cu подвергались ионной имплантации в трех состояниях: хорошо отожженном и деформированном (ϵ = 6 и 30 %), тогда как образцы α-Fe и Mo — только в отожженном состоянии. Образцы монокристаллического сплава Cu—Co—Al находились в двухфазном состоянии: матрица сплава — твердый раствор Al в Cu — и частицы второй фазы CoAl. Титановый сплав состоял из смеси α- и β-титана. Основным

методом исследования служила просвечивающая дифракционная электронная микроскопия. Специальная методика позволяла готовить "тонкие фольги" для электронной микроскопии для любого расстояния до облученной поверхности с точностью не хуже 1 мкм.

Рассмотрим основные черты дислокационных структур, формирующихся в указанных металлах и сплавах при ионной имплантации, и их количественные характеристики. До облучения дислокационная структура отожженных металлов Cu, α-Fe и Mo представлена отдельными хаотически распределенными дислокациями со средней плотностью $0{,}5 \cdot 10^9$ см$^{-2}$ (см. рис. 23.1). Для предварительно деформированных образцов Cu исходные дислокационные структуры были следующие: $\varepsilon = 6$ % — ячеисто-сетчатая дислокационная структура (плотность дислокаций $1{,}3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$); $\varepsilon = 30$ % — разориентированная ячеистая дислокационная структура (плотность дислокаций $2{,}2 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$). Дислокационная структура исходного состояния сплава Cu—Co—Al характеризуется хаотически распределенными дислокациями со средней плотностью $8 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. На фоне дислокационной структуры наблюдаются равномерно распределенные частицы второй фазы. В исходном состоянии сплава ВТ18У микроструктура представлена пластинами α-титана. Пластины сгруппированы в пакеты. По границам пластин расположены прослойки β-титана. Дислокационная структура сплава имеет высокую неоднородность. Так, средняя плотность дислокаций в исходном состоянии сплава равна $6 \cdot 10^9$ см$^{-2}$ на расстоянии 1 мкм от поверхности и $4 \cdot 10^9$ см$^{-2}$ для 5 мкм.

Основные особенности дислокационной структуры, формирующейся после ионной имплантации в предварительно хорошо отожженные металлы α-Fe и Mo, следующие: она неоднородна в сечениях, перпендикулярных и параллельных облученной поверхности, и варьирует от сложных дислокационных переплетений до равномерно распределенных отдельных дислокаций; с увеличением расстояния от имплантированной поверхности дислокационная структура приближается к структуре исходного состояния; толщина приповерхностного слоя с измененной дислокационной структурой составляет 50—100 мкм; анализ изображений дислокационных структур показывает, что в ионно-имплантированном α-Fe и Mo они подобны дислокационным структурам, формирующимся в деформированных до небольших величин металлах и сплавах (например, в α-Fe такие дислокационные структуры образуются при одноосной деформации в интервале 4—10 %).

Ионная имплантация отожженной и деформированной ($\varepsilon = 6$ %) Cu сопровождается существенным перераспределением дислокационной структуры и увеличением плотности дислокаций. Наибольший эффект отмечается в приповерхностном слое толщиной до 50 мкм. После ионной имплантации в указанном приповерхностном слое отожженной Cu дислокационная структура представлена дислокационными ячейками без разориентации, неоднородно-сетчатой дислокационной структурой, а также небольшим числом дислокационных переплетений. Как правило, на расстоянии 5—20 мкм от поверхности наблюдаются дислокационные ячейки, тогда как около поверхности (менее 5 мкм) и на

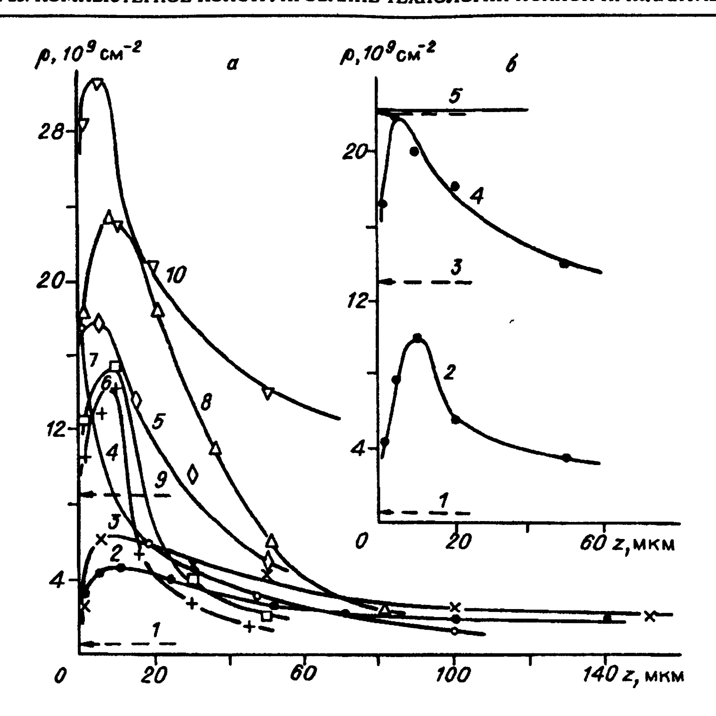


Рис. 23.11. Зависимости скалярной плотности дислокаций от расстояния до ионно-имплантированной поверхности мишени в исследованных металлах и сплаве.

а — α-Fe (кривые *1–8*) и Cu–Co–Al (кривые *9, 10*); *б* — Cu. *а*: *1, 9* — исходные состояния; *2* — C^+ (40 кэВ, $1 \cdot 10^{16}$ ион · см$^{-2}$); *3* — C^+ (40 кэВ, $1 \cdot 10^{18}$ ион · см$^{-2}$); *4* — Fe^+ (68 кэВ, $1 \cdot 10^{18}$ ион · см$^{-2}$; *5* — W^+ (110 кэВ, $2 \cdot 10^{17}$ ион · см$^{-2}$); *6* — Ar^+ (50 кэВ, $2 \cdot 10^{16}$ ион · см$^{-2}$); *7* — Ar^+ (50 кэВ, $5 \cdot 10^{16}$ ион · см$^{-2}$); *8* — Ar^+ (50 кэВ, $1 \cdot 10^{17}$ ион · см$^{-2}$); *10* — Hf^+ (100 кэВ, $1 \cdot 10^{17}$ ион · см$^{-2}$);

b: *1* — исходное состояние после отжига; *2* — отожженная Cu после ионной имплантации; *3* — после деформации, $\varepsilon = 6$ %; *4* — деформированная Cu после ионной имплантации, $\varepsilon = 6$ %; *5* — после деформации, $\varepsilon = 30$ %, и после ионной имплантации деформированной Cu, $\varepsilon = 30$ %; Hf^+ (100 кэВ, $2 \cdot 10^{17}$ ион · см$^{-2}$). Энергия ионов и доза падающих ионов указана в скобках.

расстояниях, превышающих 20 мкм, основными составляющими микроструктуры являются неоднородная дислокационная структура и дислокационные переплетения.

В случае деформированной Cu ($\varepsilon = 6$ %) после ионной имплантации дислокационная структура в приповерхностном слое толщиной до 15 мкм становится полностью ячеистой с хорошо замкнутыми стенками. Дальнейшее увеличение расстояния от поверхности сопровождается изменением дислокационной структуры вплоть до структуры исходного состояния. Ионная имплантация сильно деформированной Cu ($\varepsilon = 30$ %) не приводит к какому-либо заметному изменению дислокационной структуры. Сравнение дислокационных структур, образующихся в Cu при ионной имплантации, со структурами деформированной Cu (одноосное сжатие или растяжение при невысоких скоростях деформирования) также подтверждает, что они подобны.

Таблица 23.2. Скалярная плотность дислокаций в сплаве ВТ18У

Состояние	Плотность дислокаций на расстоянии до облученной поверхности мишени, 10^{10} см$^{-2}$	
	1 мкм	5 мкм
Исходное	0,6	0,4
После имплантации ионов В	6,7	3,4
После имплантации ионов La	5,6	1,1

При ионной обработке дисперсно-упрочненного сплава Cu—Co—Al в приповерхностном слое толщиной до 150 мкм формируется однородно-сетчатая дислокационная структура. Тип дислокационной структуры не меняется во всем указанном интервале расстояний. Необходимо отметить, что максимальные изменения дислокационной структуры наблюдаются в приповерхностном слое толщиной ≃ 40 мкм. Что касается титанового сплава ВТ18У, ионная имплантация также приводит к изменению дислокационной структуры. Однако приповерхностный слой с модифицированной дислокационной структурой не превышает 10 мкм. В указанном слое при ионной обработке формируется неоднородно-сетчатая дислокационная структура. На рис. 23.11 представлены результаты измерения скалярной плотности дислокаций для исследованных ионно-имплантированных металлов и сплава Cu—Co—Al. Анализ данных по измерению плотности дислокаций в сплаве ВТ18У (табл. 23.2), а также характера дислокационных структур в ионно-имплантированных и деформированных металлах и сплавах позволяет сделать следующие выводы.

1. Плотность дислокаций увеличивается с увеличением расстояния от облученной поверхности и достигает максимума на расстоянии 5—10 мкм от поверхности, а затем постепенно падает.

2. Абсолютные значения плотности дислокаций в модифицированном ионной имплантацией приповерхностном слое зависят от массы и радиуса внедряемых атомов. Увеличение радиуса и массы внедряемых атомов приводит к увеличению плотности дислокаций.

3. Увеличение дозы внедряемых ионов способствует, как правило, увеличению максимальной плотности дислокаций.

4. Максимальные изменения дислокационной структуры наблюдаются в хорошо отожженных чистых металлах: чем выше исходная плотность дислокаций в материале до ионной имплантации, тем меньше изменение дислокационной структуры, вызванное ионной имплантацией.

5. Модификация дислокационной структуры при ионной имплантации отмечается у сплавов с высоким пределом текучести, но имеющих в исходном состоянии низкую плотность дислокаций.

6. Толщина модифицированного ионной имплантацией приповерхностного слоя с измененной дислокационной структурой достигает 50—100 мкм, в материалах с высоким пределом текучести она меньше и может составлять несколько микрон.

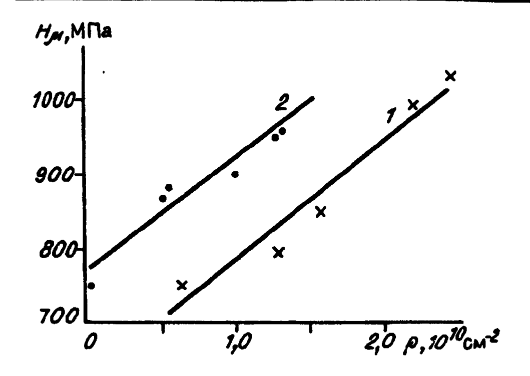


Рис. 23.12. Корреляционные зависимости микротвердости и плотности дислокаций для α-Fe.

1 — после одноосного сжатия; *2* — после имплантации ионов Hf; нагрузка на индентор: 25 г для кривой *1* и 20 г для кривой *2*; для кривой *2* точки соответствуют максимальной плотности дислокаций для облученного α-Fe.

7. Дислокационные структуры в ионно-имплантированных металлах и сплавах подобны дислокационным структурам в деформированных металлах и сплавах.

Таким образом, "эффект дальнодействия", связанный с формированием развитой дислокационной структуры в приповерхностных слоях мишени, наблюдается в чистых металлах с низким пределом текучести и в деформированных металлах, а также в сплавах, имеющих высокий уровень пластичности. Несомненно, что существенное повышение плотности дислокаций в приповерхностных слоях ионно-имплантированных металлических мишеней будет приводить к упрочнению этих слоев.

На рис. 23.12 приведены зависимости микротвердости от плотности дислокаций для двух типов образцов α-Fe: деформированных и ионно-имплантированных. Видно, что микротвердость растет линейно с увеличением плотности дислокаций, причем обе зависимости практически параллельны друг другу. Этот факт, несомненно, указывает на то, что ионная имплантация приводит к упрочнению приповерхностных слоев облучаемых материалов за счет формирования развитой дислокационной структуры. Микротвердость в облученном α-Fe выше, чем в деформированном, при одной и той же плотности дислокаций. Данный эффект обусловлен наличием в имплантированном α-Fe тонкого поверхностного легированного слоя, который и дает дополнительный вклад в микротвердость.

Таким образом, результаты исследования структуры приповерхностных слоев чистых металлов и сплавов под действием высокодозной ионной имплантации доказывают формирование развитых дислокационных структур на глубинах, существенно превышающих пробеги ионов. Одной из причин упрочнения приповерхностных слоев указанных металлических материалов является формирование при ионной имплантации развитой дислокационной структуры.

В настоящее время единой теории, объясняющей "эффект дальнодействия", нет. Имеется ряд моделей и механизмов, раскрывающих механизм дальнодействия при ионной имплантации, обзор которых приведен в [7, 104].

23.5. Применение высокодозной ионной имплантации для улучшения эксплуатационных характеристик изделий и инструмента

Применение метода ионной имплантации для повышения служебных характеристик изделий и инструмента обусловлено рядом его преимуществ по сравнению с другими способами модификации поверхности, а именно:

— возможностью внедрения любого элемента в поверхность твердого тела с образованием сплавов, не предсказываемых равновесной диаграммой состояния;

— независимостью от процессов, протекающих в объеме материала;

— отсутствием проблемы адгезии между имплантированным слоем и объемом материала;

— проведением процесса при относительно низких температурах;

— сохранением геометрических размеров и чистоты поверхности обрабатываемой детали;

— контролируемой глубиной распределения примеси;

— высокой производительностью и воспроизводимостью процесса.

Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует, что наиболее эффективно использование ионной имплантации для повышения износо- и коррозионной стойкости обрабатывающего инструмента и изделий различного назначения. Как известно, износостойкость материалов может быть существенно увеличена за счет повышения поверхностной прочности и понижения коэффициента трения. В предыдущих разделах отмечалось, что увеличение поверхностной твердости при ионной имплантации может быть достигнуто за счет следующих факторов:

1) легирования поверхности элементами, что дает возможность получить высокий эффект твердорастворного упрочнения, многократное повышение коррозионной стойкости и снижение коэффициента трения;

2) формирования тонкодисперсных высокопрочных вторичных фаз с достаточно большой объемной долей, позволяющего достичь значительных эффектов дисперсного упрочнения;

3) получения в поверхностных слоях структурно-фазовых состояний, характеризующихся наличием высоких сжимающих напряжений, препятствующих зарождению и росту трещин.

Наибольшее количество работ по практическому использованию метода ВИИ выполнено с помощью имплантации газовых ионов (в основном азота). Для широкого круга изделий и инструмента при ионной имплантации удается достичь повышения служебных характеристик. Так, приведенные в работах [3, 5, 33, 105—108] данные свидетельствуют, что ионная обработка рабочих поверхностей режущего инструмента (резцы, сверла, метчики, фрезы), штампов, матриц, фильер, пуансонов позволяет повысить срок службы этих изделий в 2—3 раза и более. Коррозионная стойкость некоторых сплавов после ионной имплантации возрастает в 10^3—10^4 раз. Показана возможность существенного снижения коэффициента трения, повышения циклической проч-

ности, предела текучести, предела упругости и сопротивления ползучести.

В оригинальных исследованиях авторов проводились работы как по оптимизации технологических режимов ионной имплантации указанных выше изделий, так и по разработке новых технологий ионной обработки для более широкой номенклатуры изделий.

При разработке режимов имплантации для конкретных изделий прежде всего анализировались условия работы и причины их выхода из строя. На основании такого анализа выбирались оптимальные условия обработки для создания в поверхностном слое материала изделий структурно-фазового состояния, обеспечивающего наибольшее повышение эксплуатационных характеристик. Компьютерное моделирование и систематические экспериментальные исследования характера структурно-фазовых превращений в материалах при ионной имплантации, результаты которых приведены в предыдущих разделах, позволили во многих случаях минимизировать затраты при выборе оптимальных технологических режимов. Примеры конкретной реализации описанного подхода приведены ниже.

Ионную имплантацию металлическими ионами использовали для упрочнения рабочей части тонколезвийных ножей для резки химических волокон. При имплантации металлическими ионами повышалась твердость лезвия и формировались высокие сжимающие напряжения на режущей кромке. Ресурс работы возрастал в 2—5 раз.

Обработку металлическими ионами применяли также для повышения срока службы калибров, применяемых при производстве подшипников. При этом имплантируемые ионы выбирали таким образом, чтобы не только повысить твердость, но и одновременно снизить коэффициент трения. Промышленные испытания показали увеличение срока службы имплантированных калибров в 2—3 раза.

Одновременная имплантация газовых и металлических ионов оказалась весьма эффективной при упрочнении резцов из твердых сплавов. После такой обработки ресурс работы резцов возрастал в 1,5—2 раза.

Мелкоразмерные сверла, метчики, фрезы упрочняли путем последовательной имплантации нескольких типов металлических ионов. Это позволяло формировать на поверхности изделий модифицированные слои, которые обеспечивали высокую работоспособность инструмента — в 3—4 раза выше по сравнению с необработанными, причем эффект упрочнения сохранялся (хотя и в меньшей степени) после перезаточки.

Для того чтобы иметь возможность имплантировать в одном технологическом цикле различные ионы, использовали композиционные катоды, способные имплантировать не только чистые элементы, но и многокомпонентные соединения. Разработали технологию изготовления таких катодов методами порошковой металлургии с помощью изостатического прессования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также катодов, содержащих интерметаллические соединения, карбиды, нитриды, бориды и различные многокомпонентные сплавы.

Применение композиционных катодов на основе твердых сплавов типа ВК обработки лезвий ножей для резки кожи, картона, бумаги позволило поднять их работоспособность в 3—5 раз. Весьма эффективным оказалось использование таких катодов при обработке роликов для закатки жестяных банок в консервной промышленности (увеличение срока службы в 6 раз), а также при упрочнении штампов для вырубки упаковочных крышек из алюминиевой фольги.

Как видно из приведенных примеров, ионная имплантация может быть весьма эффективно применена во всех отраслях промышленности — от тяжелого машиностроения до сферы бытовых услуг.

Глава 24

КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ АДАПТИВНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

24.1. Преимущества и технологические возможности адаптивных импульсных процессов сварки и наплавки

Разрабатываемые адаптивные импульсные технологические процессы сварки и наплавки основываются на алгоритмах импульсного управления, позволяющих обеспечить гарантированные характеристики прочности неразъемных соединений. Реализация алгоритмов импульсного управления энергетическими характеристиками процесса позволяет, осуществляя программируемый ввод тепла в зону сварного соединения, управлять процессами плавления и переноса каждой капли электродного металла, формирования структуры шва и зоны термического влияния, уменьшать степень остаточных деформаций сварных соединений при обеспечении стабильности импульсного режима в различных пространственных положениях. В отличие от известных в мировой практике процессов дуговой и плазменной сварки, в том числе и импульсных, использующих алгоритмы управления по жестко заданной программе, адаптивные импульсные процессы реализуют корректировку выбранного алгоритма в зависимости от состояния объекта управления: источник питания — дуга — зона сварного соединения.

Указанные преимущества таких технологий определяют широкую область их применения и возможности не только прогнозирования качества и надежности неразъемных соединений, но и обеспечения заданных эксплуатационных характеристик обрабатываемых изделий. До 90 % дефектов, выявляемых в результате контроля качества сварных соединений, связано с корневыми швами: непровар, включения и др. Адаптивные импульсные технологии (АИТ) обеспечивают регулирование глубины проплавления и формы сварного шва, что создает возможность бездефектной сварки корневых швов с формированием обратного валика во всех пространственных положениях без дополнительных подкладок электродами любого типа, в том числе и основного, без подварки корня шва изнутри. Внедрение АИТ в области сварочного производства дает возможность:

— стабилизировать режимы сварки, обеспечить легкое возбуждение дуги;

— уменьшить количество пор в сварочных швах за счет интенсивной дегазации сварочной ванны;

— повысить на 25—30 % производительность плавления электродного металла по сравнению со стационарными режимами сварки;

— уменьшить перегрев изделия и размеры зоны термического влияния;

— увеличить линейную скорость сварки и значительно упростить технику сварки во всех пространственных положениях, снизить требования к квалификации сварщика [1].

В области наплавки при использовании серийных и нестандартных легирующих и модифицирующих добавок АИТ обеспечивают создание оптимальной структуры покрытий, повышение эксплуатационных характеристик наплавленных деталей машин, позволяют последовательно наносить друг на друга тонкие слои разнородных материалов и тем самым создавать структурно-неоднородные материалы с вариацией свойств в каком-либо направлении.

24.2. Принципы компьютерного конструирования адаптивных импульсных процессов сварки

Задачей компьютерного конструирования АИТ является разработка оптимальных алгоритмов управления всеми звеньями технологической цепи, начиная от эффективного использования динамических свойств источников питания и программного изменения тепловой мощности дуги $U \cdot I$ и кончая микроструктурными изменениями в зоне термического влияния, которые обеспечивают качество и стабильность процесса, а также получение заданных прочностных характеристик сварных соединений и наплавленных покрытий. Необходимость рассмотрения широкого круга явлений, имеющих место при сварке с точки зрения кинетики плавления, термодинамики, физической металлургии сварки, теории теплопроводности, гидро- и магнитодинамики, теории плазмы, теории прочности сварных соединений, определяет сложность решения поставленной задачи. Суть предлагаемого подхода к компьютерному конструированию адаптивных импульсных технологий заключается в необходимости создания программируемого периодического воздействия, с одной стороны, на характеристики плавления и переноса электродного металла, а с другой — на процессы формирования сварного шва и реальные структурные изменения в зоне термического влияния, формируемой при кристаллизации сварочной ванны. Блок-схема компьютерного конструирования АИТ, в которой отражены основные этапы создания интегрированной модели импульсного процесса сварки и наплавки, представлена на рис. 24.1.

Разрабатываемая система компьютерного конструирования адаптивных импульсных технологий (ККАИТ) предназначена для обеспечения пользователя необходимыми ему физико-механическими и химическими данными, математическими моделями поведения многокомпонентной среды во всех четырех агрегатных состояниях, сопутствующих процессам сварки и наплавки: плазменном, газообразном, жидком и твердом; математическими моделями кинетики плавления и кристаллизации из расплава, кинетики разрушения твердого материала в конструкции при ее деформировании, а также программно-методическими средствами для решения этого комплекса задач.

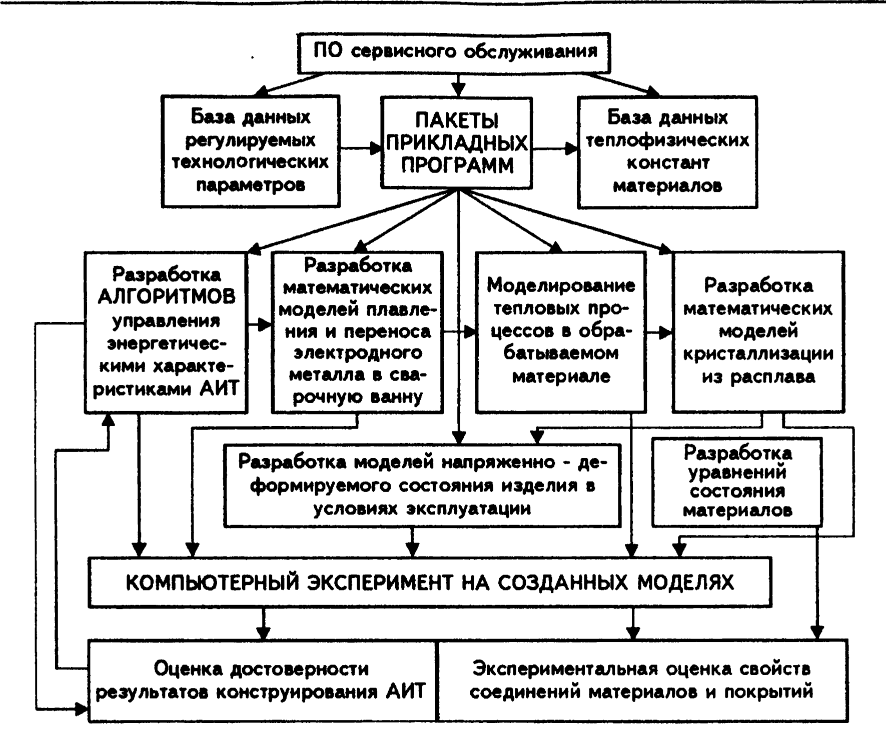


Рис. 24.1. Блок-схема компьютерного конструирования АИТ.

Предполагаемая область применения системы ККАИТ связана с решением как чисто технических задач:

— созданием новых материалов с заданными термомеханическими свойствами;

— нанесением защитных и упрочняющих покрытий на детали узлов и механизмов, работающих при интенсивных динамических нагрузках;

— получением неразъемных соединений с заданными прочностными характеристиками;

— поиском технических решений при разработке ремонтно-восстановительных технологий;

так и с решением научных проблем:

— изучением закономерностей тепло- и массопереноса в сварочно-наплавочных процессах для заданных алгоритмов изменения энергетических характеристик процесса [2];

— установлением связи между интенсивным энергетическим воздействием (тепловым и электромагнитным) на материал и структурными изменениями, образующимися в материале после снятия этих воздействий;

— конструированием оптимальных алгоритмов управления энергетическими параметрами системы источник питания — электрод — дуга — изделие, обеспечивающих заданные эксплуатационные свойства сварного соединения [3];

— разработкой уравнений состояния материалов, образующихся в результате взаимодействия электрода со сварочной ванной;

— созданием теоретических основ применения АИТ для получения материалов широкого функционального назначения.

База моделей системы ККАИТ включает в себя несколько уровней. Первый — это численные решения модельных задач в достаточно общей постановке, с глубокой проработкой различных нюансов изучаемых явлений. На их основе делаются оценки того, какие процессы в технологическом цикле являются определяющими, т.е. оказывающими значительное влияние на конечный результат, какие можно сделать упрощения в математическом описании, чем можно пренебречь. Дело в том, что учет всего множества процессов АИТ в одном расчетном цикле осуществить практически невозможно. Поэтому используется второй уровень — сокращенное описание тех же задач без ущерба для необходимой точности решения. И третий уровень — это набор инженерных формул для каждого отдельного этапа технологической цепи. Как правило, инженерные решения являются тестовыми для моделей второго уровня, а решение задач второго уровня — тестовыми для задач первого уровня.

Банки данных в системе ККАИТ — важная часть данной проблемы, успешное решение которой требует создания автоматизированных информационно-логических подсистем, включающих в себя блок справочной информации о физико-механических свойствах веществ во всех четырех агрегатных состояниях и об источниках их получения; блок проверки взаимосогласованности поступающих данных; блок хранения параметров, рассчитываемых по моделям.

Отметим, что материалы электрода и сварочной ванны представляют собой, как правило, многокомпонентные системы самого разнообразного состава. Создаваемый банк данных о различных физико-механических свойствах многокомпонентных материалов, таких как электрическое сопротивление, теплоемкость, плотность, модули упругости и другие, позволит исследовать применимость адаптивных импульсных технологий к широкому кругу материалов. Предлагаемая концепция заключается в том, что на макроуровне все проявляемые свойства вещества взаимосвязаны через уравнение состояния. Кроме того, существует функциональная связь между свойством многокомпонентного материала и соответствующим свойством его компонентов, определяемая на основе принципа аддитивности (правила подобия):

$$f(C_v) = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \cdot f(C_u),$$
$$\sum_{i=1}^{N} \alpha_i = 1. \qquad (24.1)$$

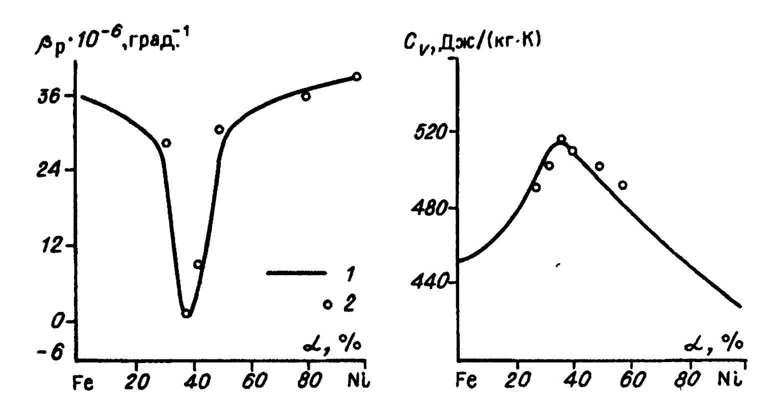


Рис. 24.2. Кривые изменения коэффициента теплового расширения β_p и теплоемкости C_V Fe—Ni сплавов в зависимости от концентрации компонентов.
1 — расчет; *2* — эксперимент.

Здесь для конкретности записано соотношение для теплоемкости при постоянном объеме C_v, где α_i — весовая доля i-го компонента; N — число компонентов. Данное соотношение описывает состояние вещества в точке. При этом предполагается, что многофазная система в точке является однотемпературной односкоростной средой с давлением, равномерно распределяющимся по всем фазам.

Определение вида функции f в общем случае — самостоятельная задача. Вполне удовлетворительное решение ее получено для сплавов и химических соединений, испытывающих фазовые переходы I рода на основе метода кластерных компонентов [4]. Так, для железоникелевых инварных сплавов методом кластерных компонентов найдено, что f имеет вид (рис. 24.2): $f = C_1 e^{-C_2 \alpha_i}$.

В тех случаях, когда отсутствует химическое взаимодействие между компонентами или оно таково, что не возникает дефекта объемов, т.е. выполняется принцип аддитивности объемов

$$V = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \cdot V_i, \quad \sum_{i=1}^{N} \alpha_i = 1, \qquad (24.2)$$

поиск функциональной связи осуществляется на основе применения соотношения (24.2) к известным термодинамическим тождествам и правилам. Аналогично устанавливается связь и между такими термомеханическими характеристиками, как скорость звука, теплопроводность, динамическая и кинематическая вязкость и др.

В тех случаях, когда необходимо определить, как меняются эти параметры с изменением давления, температуры, электромагнитного поля, или их значения при переходе в другое агрегатное состояние, используются разработанные уравнения состояния [5].

В системе ККАИТ предусматривается оптимизация технологических параметров. Поскольку ее назначение достаточно многообразно,

требования пользователей могут быть сконцентрированы на каких-то отдельных деталях функционирования системы. В одних случаях это могут быть заданные глубина проплавления и ширина шва, в других — обеспечение мелкозернистой структуры сварного шва, в третьих — формирование покрытия с заданными градиентными свойствами и т.д. Следовательно, математическая модель должна быть переформулирована в соответствии с заданными функциями цели.

Первым этапом в разработке рациональной технологии импульсной сварки и наплавки является моделирование процессов плавления и переноса электродного металла с систематическими короткими замыканиями дугового промежутка.

Так как в адаптивных импульсных процессах реализуется принцип переноса металла "одна капля в импульс" и протекают они с минимальными отклонениями мгновенных значений энергетических характеристик, это позволяет на основе численного исследования разрабатываемых моделей решать обратную задачу — конструировать оптимальные алгоритмы управления системой: источник питания — дуга — сварочная ванна, стабилизирующие перенос электродного металла, уменьшающие его разбрызгивание, формирующие сварочный шов заданных размеров с учетом его пространственного положения, а следовательно, обеспечивающие его необходимые эксплуатационные свойства.

24.3 Компьютерное конструирование оптимальных алгоритмов управления АИТ

Конструирование оптимальных алгоритмов управления адаптивными импульсными процессами непосредственно связано с совершенствованием способов управления их энергетическими параметрами: $I(t)$, $U_д$, $I_{пик}$, $U_a^э \cdot I$.

Традиционно математическое описание процессов, протекающих в системе источник питания — сварочная дуга при сварке с систематическими короткими замыканиями дугового промежутка, осуществляется по средним показателям режима, которые, однако, не отражают технологической устойчивости процесса, так как отклонение одного из них в пределах отдельного микроцикла приводит к нарушению технологического режима. В работе [2] описана и исследована созданная модель плавления и переноса электродного металла во время коротких замыканий дугового промежутка при импульсном процессе сварки и наплавки на уровне мгновенных значений энергетических характеристик процесса в пределах отдельного микроцикла для алгоритма управления, показанного на рис. 24.3 [6].

Дальнейшим развитием и уточнением предложенной модели является исследование влияния тепловых процессов в электродном стержне — теплопроводности и теплоотдачи в окружающее пространство на скорость плавления материала электрода. Решена задача распространения теплоты в цилиндрическом стержне — электроде, закрепленном

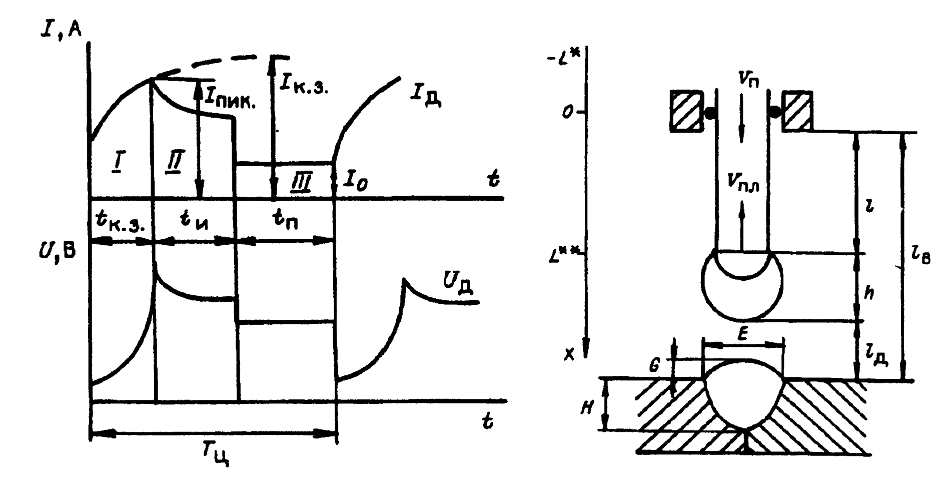


Рис. 24.3. Циклограмма тока I и напряжения U. I — короткое замыкание длительностью $t_{\text{к.з.}}$; II — горение дуги в импульсе длительностью $t_{\text{и}}$; III — пауза перед коротким замыканием $t_{\text{п}}$; $I_{\text{пик}}$ — пиковое значение тока короткого замыкания.

Рис. 24.4. Схема роста капли расплавленного металла электрода и форма получаемого сварного шва.

в токоподводящем наконечнике (рис. 24.4) с движущейся границей плавления, где $V_{\text{п}}$ — скорость подачи электрода, а скорость движения его нижней границы

$$V = V_{\text{п}} - V_{\text{пл}},$$

$V_{\text{пл}}$ — скорость плавления нижнего торца электрода в результате тепловыделения от дуги. Решение уравнения теплопроводности осуществлялось в рамках задачи [2], величина теплового потока $\vec{q}$ на нижней движущейся границе электрода и значение $I(t)$ протекающего по электроду тока в каждый момент времени определялись решением системы нелинейных дифференциальных уравнений из [2], а R — сопротивление нерасплавленной части электрода и скорость его плавления находились с учетом распределения температуры, полученного из решения уравнения теплопроводности:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma\cdot T) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\lambda}{c}\cdot\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\rho\cdot I^2}{c\cdot F^2} - \frac{\alpha\cdot P}{c\cdot F}(T - T^*) - \frac{\partial}{\partial x}(U\cdot\gamma\cdot T),$$

где γ — плотность материала электрода; λ — коэффициент теплопроводности; c — удельная теплоемкость материала электрода; α — коэффициент теплоотдачи; F — площадь поперечного сечения электрода; ρ — удельное сопротивление, $\rho(T) = \rho^*\cdot(1 + \alpha^*\cdot\Delta T)$; ρ^* — удельное сопротивление при T^*; $\Delta T = T - T^*$, α^* — температурный коэффициент сопротивления; $U = V_{\text{п}}$ — скорость движения электрода.

Для стадии короткого замыкания и паузы в протекании сварочного тока (рис. 24.3) граничные условия: $T(-L^*, t) = T^*$, $T(L^{**}(t), t) = T_{\text{пл}}$.

Для горения дуги в импульсе: $T(-L^*, t) = T^*$, $\frac{\partial}{\partial x} T(L^{**}(t), t) = -\vec{q}$.

Значение теплового потока $-\vec{q}$ на движущейся границе области решения получим из закона сохранения тепловой энергии [7]:

$$Q^+ = Q_1^- + Q_2^- + Q_3^-,$$

где Q^+ — количество теплоты, вводимое дугой; Q_1^- — количество теплоты, расходуемое на плавление электрода; Q_2^- — количество теплоты, расходуемое на увеличение температуры жидкого металла от $T = T_{\text{пл}}$ до $T = T_{\text{к}}$ — температуры капли; Q_3^- — количество теплоты, переносимое в глубь металла, или в развернутом виде:

$$U_a^э \cdot I \cdot F^{-1} = [M + c(T_{\text{к}}^* - T_{\text{пл}})]\gamma \cdot V_{\text{пл}} - \lambda \frac{\partial T}{\partial x},$$

где $V_{\text{пл}} = \frac{dL_{\text{пл}}}{dt}$.

Другое условие на движущейся границе состоит в том, что ее температура равна температуре плавления, т.е.

$$T(L^{**}(t), t) = T_{\text{пл}}.$$

Так как нижняя граница рассматриваемой области движется, т.е. L^{**} является функцией от t, то при решении ближайшие к нижней границе узлы неподвижной разностной сетки неизбежно будут либо исчезать из рассмотрения, либо появляться, поэтому целесообразно введение подвижной разностной сетки, связанной с нижней границей.

Результаты численного решения поставленной задачи позволяют установить взаимосвязь энергетических характеристик процесса ($I_{\text{св}}(t)$, $U_{\text{д}}(t)$) с важнейшими регулируемыми технологическими параметрами процесса сварки: скоростью подачи $V_{\text{п}}$, вылетом электрода $l_{\text{в}}$, напряжением холостого хода $U_{\text{хх}}$ источника питания, длительностью горения дуги в импульсе $t_{\text{и}}$, частотой импульсов, и дать их количественную оценку. А это дает возможность конструировать оптимальный алгоритм управления импульсным процессом сварки, т.е. определять оптимальный комплекс значений регулируемых параметров в зависимости от решаемой технологической проблемы, например снижения разбрызгивания металла, совершенствования динамических свойств источников питания.

Образование капли расплавленного металла на торце электрода и перенос ее в сварочную ванну происходят в условиях большого значения тока, высокой температуры и значительной напряженности поля в приэлектродных областях сварочной дуги. С повышением напряжения увеличиваются диаметр капель, длительность их пребывания в

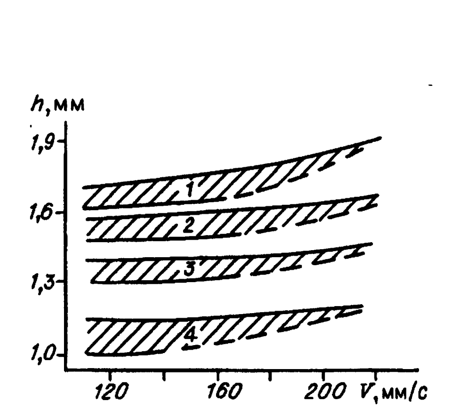


Рис. 24.5. Области значений h — размера переносимых капель электродного металла для различных режимов сварки.

$V_п$ = 111–200 мм/с; $l_в$ = 8–20 мм; $U_{хх}$ = 35В; I_0 = = 20 А; $t_и$, мс: *1* – 20; *2* – 15; *3* – 10; *4* – 5.

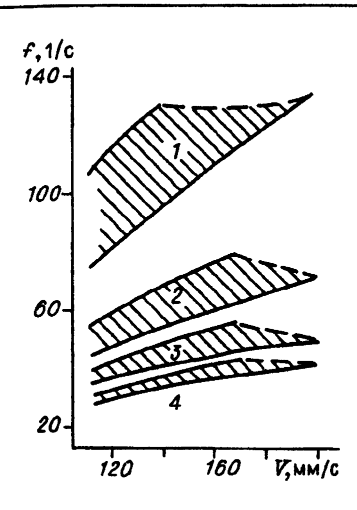


Рис. 24.6. Области значений f-частоты коротких замыканий.

$t_и$, мс: *1* – 5; *2* – 10; *3* – 15; *4* – 20.

зоне дуги, при этом возрастают потери металла на окисление и разбрызгивание. Для данных режимов сварки характерно противоречие между стремлением снизить разбрызгивание и требованиями формирования шва, производительности процесса сварки и другими технологическими показателями.

Регулируя длительность импульса $t_и$ в сочетании с другими технологическими параметрами ($V_п$, $l_в$), можно управлять размерами h переносимых капель и их частотой f (рис. 24.5, рис. 24.6), которые в значительной степени определяют геометрические размеры сварного шва. Увеличение вылета электрода приводит к уменьшению частоты коротких замыканий и росту объема расплавленного электродного металла в пределах отдельного микроцикла. Эти важные технологические параметры (h и f) можно поддерживать в требуемых пределах путем уменьшения $t_и$, что приводит к увеличению частоты коротких замыканий и сокращению объема расплавленного металла.

Влияние основных технологических параметров $V_п$, $l_в$, $U_{хх}$ на состояние системы источник питания — сварочная дуга — сварочная ванна, определяемое по средним значениям $I_{св}$, можно проследить на рис. 24.7. Так, при изменении вылета электрода в диапазоне $l_в$ = 8—20 мм значительно повышается температура его подогрева, что можно компенсировать увеличением $t_и$. Последнее позволяет стабилизировать среднее значение $I_{св}$, а следовательно, производительность расплавления электрода.

На рис. 24.8 показано изменение скорости плавления электрода $V_{пл}$ на стадии горения дуги в импульсе. На стадии образования капли

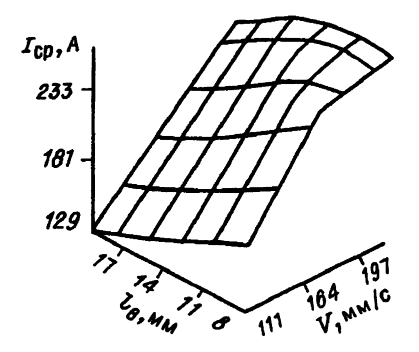


Рис. 24.7. Зависимость среднего значения тока $I_{ср}$ от вылета электрода и скорости его подачи для режима сварки. $U_{хх}$ = 40 В; $t_и$ = 5 мс.

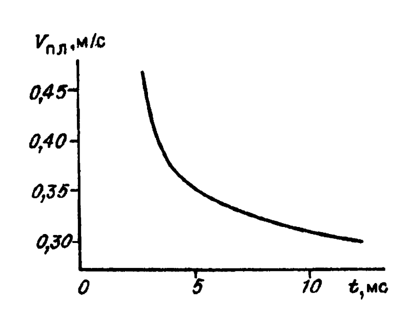


Рис. 24.8. Скорость плавления электрода на интервале горения дуги в импульсе.

уменьшение скорости плавления наблюдается в значительных пределах, причем с увеличением $t_и$ на границе плавления происходит чередование плавления и кристаллизации металла. С помощью компьютерного эксперимента построены расчетные циклограммы сварочного тока для широкого диапазона значений регулируемых технологических параметров (рис. 24.9), оптимальный алгоритм управления импульсной дугой с паузой в протекании сварочного тока в момент окончания разрыва жидкой перемычки, ограничивающей пиковой значение $I_{пик}$ тока короткого замыкания (рис. 24.9, кривая *2*). Такой алгоритм управления уменьшает разбрызгивание расплавленного металла в конце короткого замыкания до 2—2,5 %.

С увеличением $V_п$ электрода повышается частота коротких замыканий при почти постоянных мгновенных значениях тока в интервале как короткого замыкания, так и горения дуги в импульсе. Это обусловливает высокую стабильность процесса сварки, постоянство размеров переносимых капель электродного металла независимо от пространственного положения сварочной ванны, что особенно важно для поддержания стабильных показателей процесса сварки.

При конструировании оптимального алгоритма управления импульсным источником питания, режима сварки необходимо выбрать такое сочетание параметров сварки (автоматической, полуавтоматической, под флюсом и в защитных газах): $I_{св}$ — сварочного тока, j — плотности тока в электроде, $U_д$ — напряжения дуги, $V_{св}$ — скорости сварки, химического состава (марки), грануляции флюса, рода тока, его полярности, которое обеспечит получение швов заданных размеров, формы и качества.

Для получения швов оптимальной формы, обладающих высокой технологической и эксплуатационной прочностью, нужно достичь заданных значений характерных размеров шва: глубины провара H, ширины шва E, высоты наплавленного валика G (см. рис. 24.4). Размеры и форма шва определяются количеством теплоты, введенной в

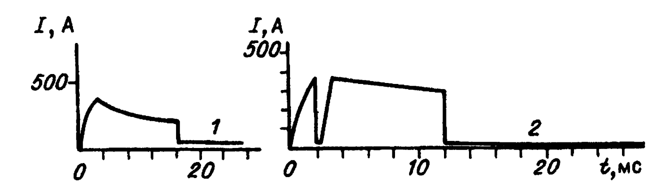


Рис. 24.9. Расчетные циклограммы сварочного тока оптимальных режимов сварки. $V_п$, мм/с: *1* – 111; *2* – 138.

изделие, и характером ввода этой теплоты. При действии точечного быстродвижущегося источника теплоты [8] площадь провара (площадь, ограниченная изотермой плавления $T_{пл}$) можно выразить следующим образом:

$$F_{пр} = \frac{1}{E \cdot c \cdot \gamma \cdot T_{пл}} Q_п,$$

где $Q_п = \dfrac{Q}{V_{св}}$ — погонная энергия, т.е. отношение мощности дуги Q к скорости сварки $V_{св}$; $Q_п = \dfrac{0{,}24 I_{св} U_д \cdot \eta_и}{V_{св}}$, $\eta_и$ — эффективный КПД дуги.

Вводя характерные коэффициенты: $\psi_{пр} = E/H$ — коэффициент формы провара; $\psi_в = E/G$ — коэффициент формы усиления и константы A, K, $\mu_в$, полученные по экспериментальным данным для низкоуглеродистых и низколегированных сталей при сварке в CO_2 электродной проволокой марок Св-08Г2С и Св-08ГС постоянным током обратной полярности [9, 10], имеем возможность использовать соотношения, связывающие характерные размеры шва и энергетические характеристики процесса:

$$H = A\sqrt{Q_п/\psi_{пр}},$$

$$\psi_{пр} = K \cdot (19 - 0{,}01 I_{св}) \frac{d_э U_д}{I_{св}}, \quad E = \psi_{пр} \cdot H.$$

При наплавке или сварке стыковых соединений без скоса кромок с нулевым зазором наплавленный металл располагается в виде валика над поверхностью листов (см. рис. 24.4), поэтому $G = F_н/\mu_в \cdot E$, где $\mu_в$ — коэффициент полноты валика, а $F_н$ — площадь поперечного сечения наплавленного валика.

С помощью этих зависимостей для исследования влияния основных технологических и дополнительных регулируемых параметров: $U_{хх}$, $I_{пик}$, $l_в$, $V_п$, $t_и$, $f_{к.з.}$, $t_{паузы}$, h на размеры получаемого шва при сварке и наплавке (рис. 24.10), на основе компьютерного эксперимента для широкого диапазона варьирования значений технологических и энергетических параметров режима сварки можно сконструировать оптимальный режим, обеспечивающий требуемые соотношения геометрических размеров шва $\psi_{пр}$, $\psi_в$ для заданного типа соединения, кот.

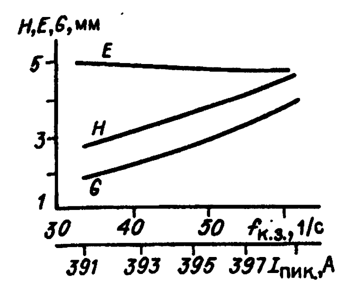


Рис. 24.10. Зависимость глубины проплавления *H*, ширины шва *E*, высоты наплавленного валика *G* от частоты коротких замыканий и пикового значения тока ($V_{св}$ = 7,8 мм/с).

характеризуют его технологическую и эксплуатационную прочность. Так, при автоматической и полуавтоматической сварке для $\psi_{пр} < 0{,}8$ получаются швы, склонные к образованию горячих трещин, при $\psi_{пр} > 4$ — слишком широкие швы с малой глубиной провара, что нерационально с точки зрения использования мощности дуги и приводит к увеличению деформаций. Для хорошо сформированных швов оптимальный диапазон значений $\psi_в = 7 - 10$. Узкие и высокие швы с малым $\psi_в$ не имеют плавного сопряжения с основным металлом и обладают неудовлетворительной работоспособностью при переменных нагрузках. Большие значения $\psi_в$ соответствуют широким и низким усилениям, что нежелательно в связи с возможным уменьшением сечения шва по сравнению с сечением основного металла из-за колебаний уровня жидкой ванны.

* * *

Многочисленные экспериментальные данные по импульсному дуговому воздействию на материалы, банки данных регулируемых технологических и энергетических параметров процессов сварки и наплавки, полученные компьютерным экспериментом и математические модели отдельных этапов (см. рис. 24.1) технологической цепи открывают возможность компьютерного конструирования рационального технологического процесса в сварочном производстве. Это позволяет оптимизировать все звенья технологической цепи: от алгоритма управления энергетическими характеристиками технологического процесса, характера движения металла в сварочной ванне до его кристаллизации и микроструктурных изменений в зоне термического влияния. При этом важно обеспечить комплексное рассмотрение физических процессов, протекающих в дуге, вылете электрода, сварочной ванне, системе питания, образующих совместно сложную электродинамическую систему, как в едином объекте автоматического управления.

Использование методов математического моделирования, численных методов, компьютерного эксперимента в тесной связи с методами исследования свойств сварных соединений в реальных условиях экплуатации, банков данных по технологическим параметрам импульсных процессов, их энергетическим характеристикам, прочностным свойст-

вам реальных соединений, теплофизическим константам многокомпонентных материалов позволяют решить обратную задачу: конструировать оптимальные алгоритмы управления системой источник питания — электрод — дуга — сварное соединение согласно решаемой технологической задаче — стабилизации переноса электродного металла в импульсном режиме, снижения разбрызгивания, повышения производительности процесса, формирования сварных швов заданных размеров с учетом их пространственного положения. Предлагаемый подход дает возможность осуществить выбор материалов и оптимизацию их свойств и структуры в соответствии с условиями эксплуатации, т.е. для реальных конструкций, работающих в конкретных условиях термоциклических и деформационных нагрузок.

Компьютерный эксперимент на основе разрабатываемых моделей позволяет сократить время разработки оптимальных алгоритмов управления этими процессами, число дорогостоящих экспериментов по отработке технологических режимов, сформировать банк данных для большого количества управляемых параметров импульсной сварки и наплавки, областей существования устойчивых режимов процесса.

Глава 25

ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ И СТАЛЕЙ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ИХ СТРУКТУРЫ МОЩНЫМ УЛЬТРАЗВУКОМ

25.1. Предварительные замечания

В машиностроении напыленные покрытия широко применяются с целью придания рабочим поверхностям специальных свойств и защиты деталей от внешних воздействий. Использование покрытий на деталях конструкционного назначения предъявляет повышенные требования к их прочности, так как стойкость покрытий в условиях силовых воздействий в целом лимитирует работоспособность и надежность конструкций с покрытиями. Упрочнение покрытий наиболее распространенными методами термообработки приводит, как правило, к разупрочнению основы, кроме того, технологически трудно осуществимо на конструкциях крупногабаритных и сложной формы. Поэтому создание и развитие методов, позволяющих эффективно повысить прочностные свойства покрытий и одновременно улучшить прочность основы, является актуальной научно-технической задачей [1].

Среди высокоэнергетических методов воздействия на покрытия (лазерный, электронно-лучевой, плазменный), производящих минимальное отрицательное влияние на основу, использование мощного ультразвука [1, 2] занимает особое место. Это связано с тем, что такие виды воздействия на покрытие и основу носят только силовой характер и не сопровождаются изменением агрегатного состояния материала. Благодаря высокой степени локализации пластической деформации, активации процессов массопереноса и растворения в твердой фазе мощный ультразвук позволяет эффективно изменять структуру и фазовый состав материала в твердом состоянии и тем самым получать свойства, отличные от свойств литых структур.

Несмотря на то, что воздействие ультразвука на сталь изучено достаточно широко [3, 4], электронно-микроскопические исследования сталей различного класса конструкционного назначения, приведенные в данной работе, позволяют получить более полное представление о механизмах упрочнения на субструктурном уровне и поэтому обладают научной и практической новизной [5]. Знание структуры напыленных покрытий [6, 7], в том числе при воздействии ультразвука, дает возможность изучить особенности структурных и фазовых превращений в неравновесных условиях и получить представление о структу-

ре покрытий на различных уровнях. Это важно для понимания поведения под нагрузкой структурно-неоднородных сред, каковыми являются покрытия и система сталь—покрытие, с целью прогнозирования их стойкости при внешних воздействиях.

Исследование физико-механических свойств упрочненных сталей, покрытий и композиций сталь—покрытие показывает эффективность работы как самого покрытия, так и изделия с покрытием, особенно при знакопеременных нагрузках, что позволяет конкурировать предлагаемому методу обработки напыленных покрытий с обработками, сопровождающимися оплавлением.

25.2. Воздействие ультразвука на структуру и свойства среднеуглеродистых конструкционных сталей

Исследования влияния ультразвуковой обработки (УЗО) проводились на конструкционных среднеуглеродистых сталях перлитного, мартенситного класса, низколегированных и аустенитных, содержащих 16,5 мас. % Mn и 3,5 мас. % Al.

Ультразвуковая обработка стальных образцов высотой и диаметром по 0,02 м проводилась на установке с инструментом насадкой на волноводе с подвижными иглами-ударниками диаметром 0,05 м. Амплитуда колебаний рабочего торца волновода составляла около 75 мкм, частота колебаний около 21 кГц, статическая сила прижима инструмента к образцам 200 Н.

В результате применения такого рода высокоамплитудной ударной УЗО образцы исследуемых сталей испытывают пластическую деформацию, затухающую вглубь. Глубина впадин на обработанной поверхности образцов достигает 0,001 м (фото 25.1, см. вклейку).

Поверхностный упрочненный слой всех сталей по свойствам отличается от сердцевины металла. Залегающие на разных глубинах слои деформируются в различной степени. Верхние слои, толщиной 50—100 мкм, представляют зону сильно упрочненного металла, средние, толщиной 250—500 мкм, — зону менее упрочненного металла, наиболее упрочненной оказывается верхняя часть пластически деформированного слоя, где зерна приобретают определенную ориентацию, вытягиваясь в направлении движения инструмента.

Твердость обработанной поверхности каждого типа стали возрастает до определенного предела, и дальнейшее увеличение деформирующей силы (или времени обработки) не сопровождается ростом твердости (рис. 25.1).

Прочностные свойства являются структурно-чувствительными характеристиками и поэтому зависят от степени совершенства кристаллического строения металлов.

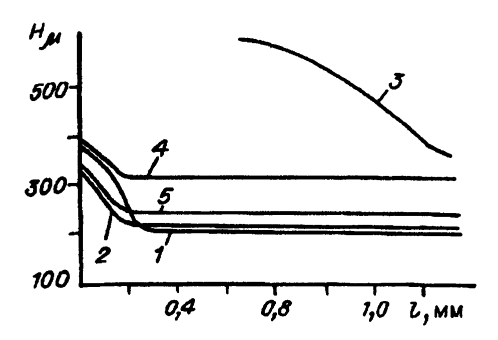


Рис. 25.1. Распределение микротвердости сталей по глубине поверхностного слоя после УЗО.

1 — сталь 45; 2 — сталь 40Х; 3 — аустенитная сталь 45Г17Ю3; 4 — мартенситная низкоотпущенная; 5 — мартенситная высокоотпущенная.

Влияние УЗО на структуру и свойства среднеуглеродистых сталей перлитного класса достаточно хорошо изучено и описано в научной и технической литературе. Поэтому основное внимание было уделено поведению мартенситной стали в разном термически обработанном состоянии при воздействии ударной УЗО.

В закаленном и низкоотпущенном состоянии субструктура стали представляет пакетный мартенсит с прослойками остаточного аустенита по границам мартенситных реек, где также расположен цементит (фото 25.2,*а*).

Металлографические исследования свидетельствуют об изменениях микроструктуры поверхностного слоя стали после УЗО. Исходная структура пакетного мартенсита интенсивно разрушается, происходит измельчение. Исчезает остаточный аустенит, возрастает плотность дислокаций, изменяется сама структура пакетного мартенсита. Это выражается в поляризации дислокационной структуры, возникновении избыточной плотности дислокаций и дальнодействующих полей напряжений (фото 25.2, *б*). Кроме этого наблюдается выпадение новых частиц цементита и специальных карбидов типа $Me_{23}C_6$. Поскольку выпадающие частицы мелкие, уменьшается средний размер карбидных частиц при увеличении их плотности на два порядка. Углерод, находившийся в твердом растворе, из него полностью выделяется, о чем свидетельствует то, что параметр решетки твердого раствора стали после ультразвуковой обработки принимает значение, соответствующее параметру решетки α-Fe.

После закалки и высокого отпуска структура стали представляет отпущенный пакетный мартенсит с прослойками цементита по границам реек (фото 25.3). В результате УЗО наблюдается укрупнение фрагментов структуры.

Электронная микроскопия фольг свидетельствует о разрушении части объема материала структуры пакетного мартенсита (фото 25.3, *б*). При полном разрушении пакетного мартенсита образуется фрагментированная дислокационная субструктура (фото 25.3, *в*). Процесс субструктурных изменений происходит при постоянной скалярной плотности дислокаций. Изменяется размер цементитных частиц. Они уко-

рачиваются во фрагментированной субструктуре и удлиняются в частично сохранившейся субструктуре пакетного мартенсита. Объемная доля цементита не изменяется. Выделяются мелкие (~5 нм) частицы специальных карбидов и частично углерод из твердого раствора, который уходит на дислокации.

Физический механизм процессов, протекающих в сталях при комнатной температуре в условиях ударной УЗО, можно объяснить следующим образом.

Процессы пластической деформации при ударной УЗО сочетаются с ультразвуковым возбуждением кристаллической решетки и дефектной подсистемы. Резко активизируются подвижность дефектов и перестройка субструктуры [8], а также процессы диффузии, ускоряется массоперенос, происходит увлечение примесей дислокациями [9—11]. Фазовые превращения и диффузию атомов углерода при ударной УЗО стимулируют градиенты пластической деформации, напряжений и плотности дефектов в образцах.

Фактор воздействия УЗО на структуру аустенитной высокомарганцовистой стали мало отличается от производимых другими методами поверхностного пластического деформирования изменениями. Ударная УЗО, не меняя характер исходной ячеисто-сетчатой дислокационной структуры с плотностью дислокаций $3\cdot10^{10}$ $1/см^2$ (фото 25.4,*а*), вдвое повышает плотность дислокаций. Металлографически (фото 25.4,*б*) и электронно-микроскопически (фото 25.4,*в*) наблюдаются деформационные двойники, имеющие плотность $1{,}0\cdot10^4$ $1/см^2$. Отмечаются две системы деформационного двойникования.

Структурное упрочнение поверхности вызывает изменение важнейшей для конструкционных сталей характеристики, определяющей работоспособность деталей машин, — усталостной прочности [12].

Циклические испытания цилиндрических образцов из стали 45 диаметром 0,03 м, проведенные при знакопеременном изгибе [13] на базе $2{,}5\cdot10^6$ циклов нагружения, выявили повышение сопротивления усталости при УЗО на 25 % по сравнению с необработанным материалом, долговечность которого при нагрузке 300 МПа составила $6\cdot10^4$ циклов нагружения.

Эффект упрочнения более значителен в случае испытания образцов по схеме знакопеременного кручения с частотой 1500 циклов в минуту при нагрузке σ_a = 300 МПа. УЗО обеспечивает увеличение длительности периода появления трещин на поверхности стали в 2 раза и повышение циклической долговечности упрочненной детали на 80 %. Строение излома представляет бороздчатый рельеф очага разрушения, характерный для исходной стали, и его искажение в образцах, обработанных ультразвуком (фото 25.5). В последнем случае глубина циклических надрывов значительно меньше, чем в исходных образцах. Следы усталостного деформирования теряют четкость и формируются в виде рядов дисперсных впадин, характерных для участков с накоп-

Фото 18.1. Поверхности разрушения (*а—в*) и боковая поверхность (*г*) легированных бором (0,1 мас.%) сплавов Ni_3Al с 25 (*а*), 24,5 (*б*) и 24 ат.% Al (*в*, *г*).

Начало *фото 18.2.*

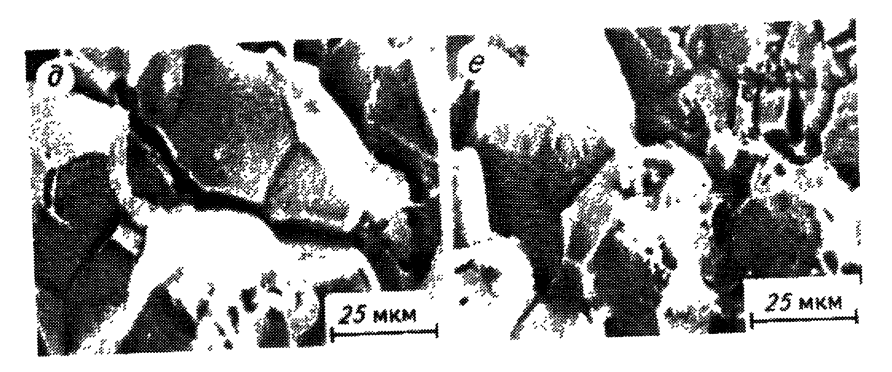


Фото 18.2. Поверхности разрушения (*а*, *в*, *д*, *е*) и боковые поверхности (*б*, *г*) сплава (Ni — 24 ат.% Al) + 0,1 мас. % B при 670 (*а*, *б*), 780 (*в*, *г*), 970 (*д*) и 1270 К (*е*).

Фото 20.1. Микроволокна диоксида циркония.

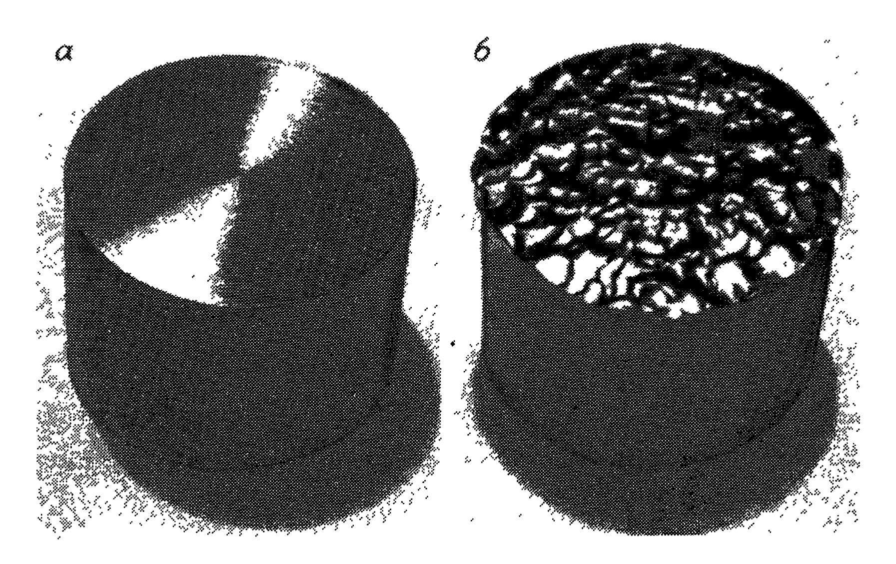


Фото 25.1. **Внешний вид поверхности образца.**
а — исходный; *б* — после УЗО.

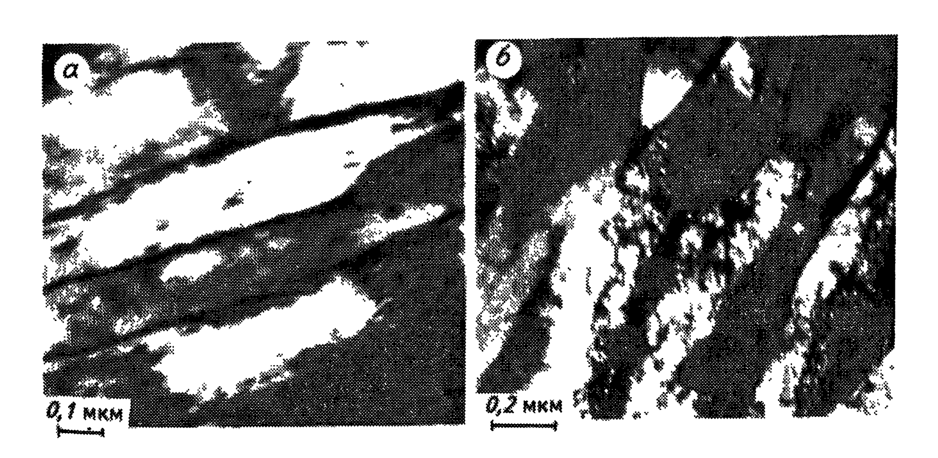


Фото 25.2. **Субструктура низкоотпущенной мартенситной стали.**
а — до обработки; *б* — после УЗО.

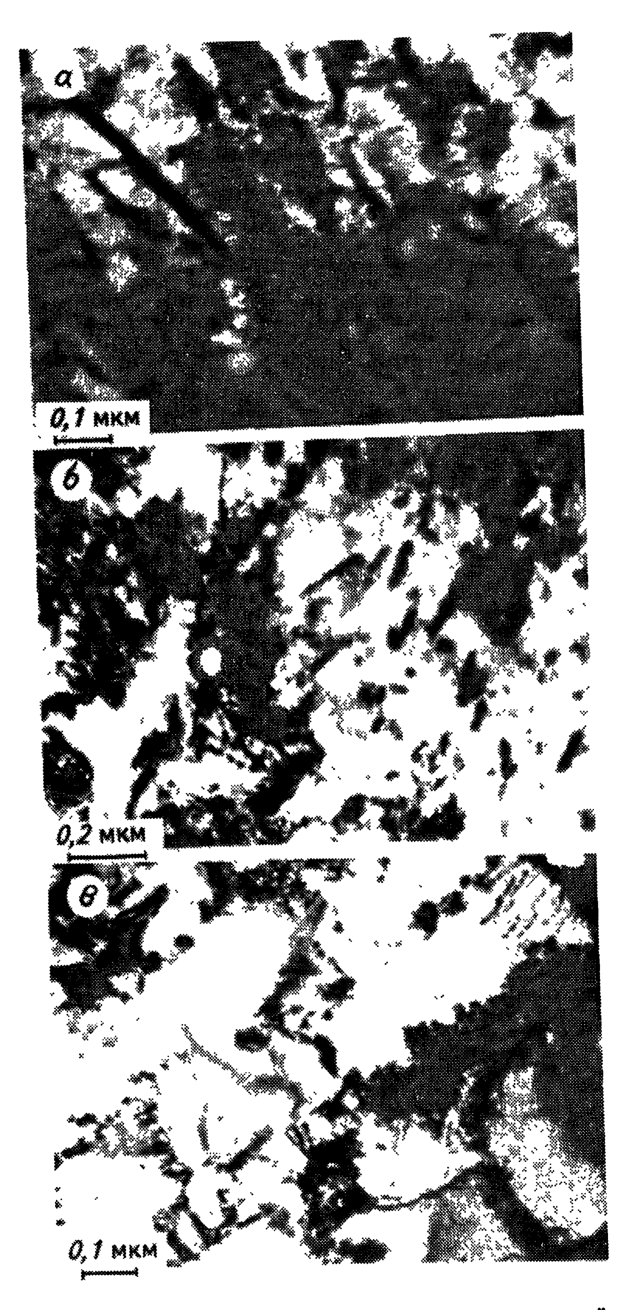


Фото 25.3. Субструктура высокоотпущенной мартенситной стали.
а – до обработки; *б* – разрушенная УЗО мартенситная структура; *в* – фрагментированная при УЗО.

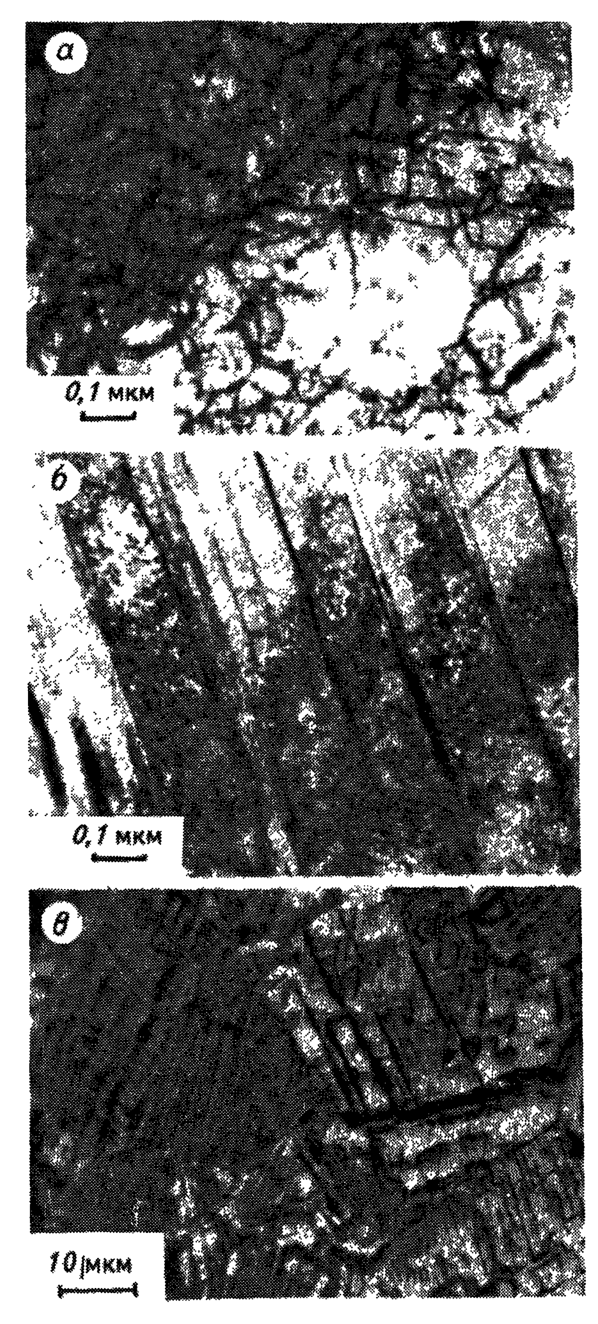


Фото 25.4. Структура аустенитной стали.

а — исходная ячеисто-сетчатая; *б* — после УЗО; *в* — деформационные двойники.

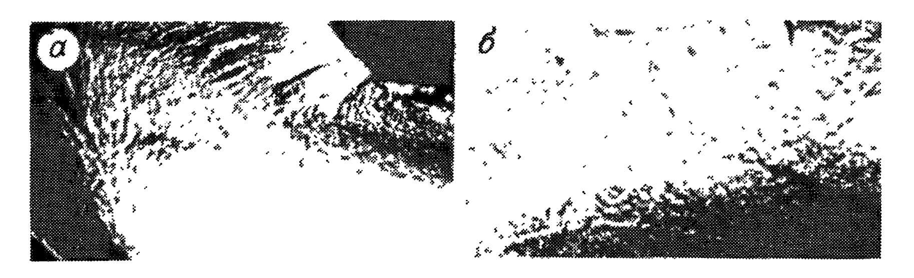


Фото 25.5. Строение очага усталостного разрушения образцов из стали 45.
а — без УЗО; *б* — после УЗО.

Фото 25.6. Субструктура напыленного покрытия.
а — однофазная нанокристаллическая; *б* — со вторичными зернами.

Фото 25.7. Аморфно-кристаллические структуры покрытия.
а — нанокристаллы в квазиаморфной матрице твердого раствора на основе никеля; *б* — микродифракция.

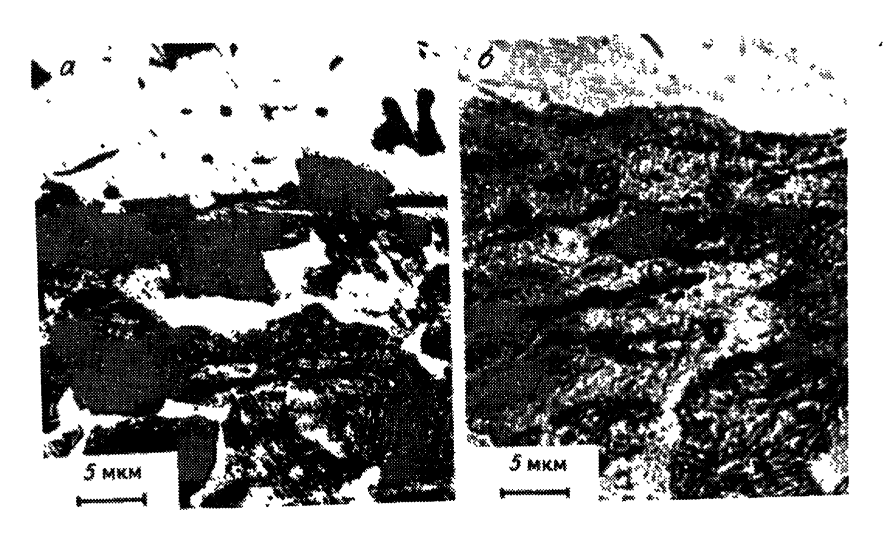


Фото 25.8. Структура основы (сталь 45) в зоне контакта с покрытием.
а — без применения УЗО; *б* — после УЗО.



Фото 26.1. Распределение элементов в образце Al — 12,5 ат.% Fe, спеченном при 700 °С. × 600.



Фото 26.2. Микроструктура сплава Al — 12,5 ат.% Ti, спеченного при 750 °С.

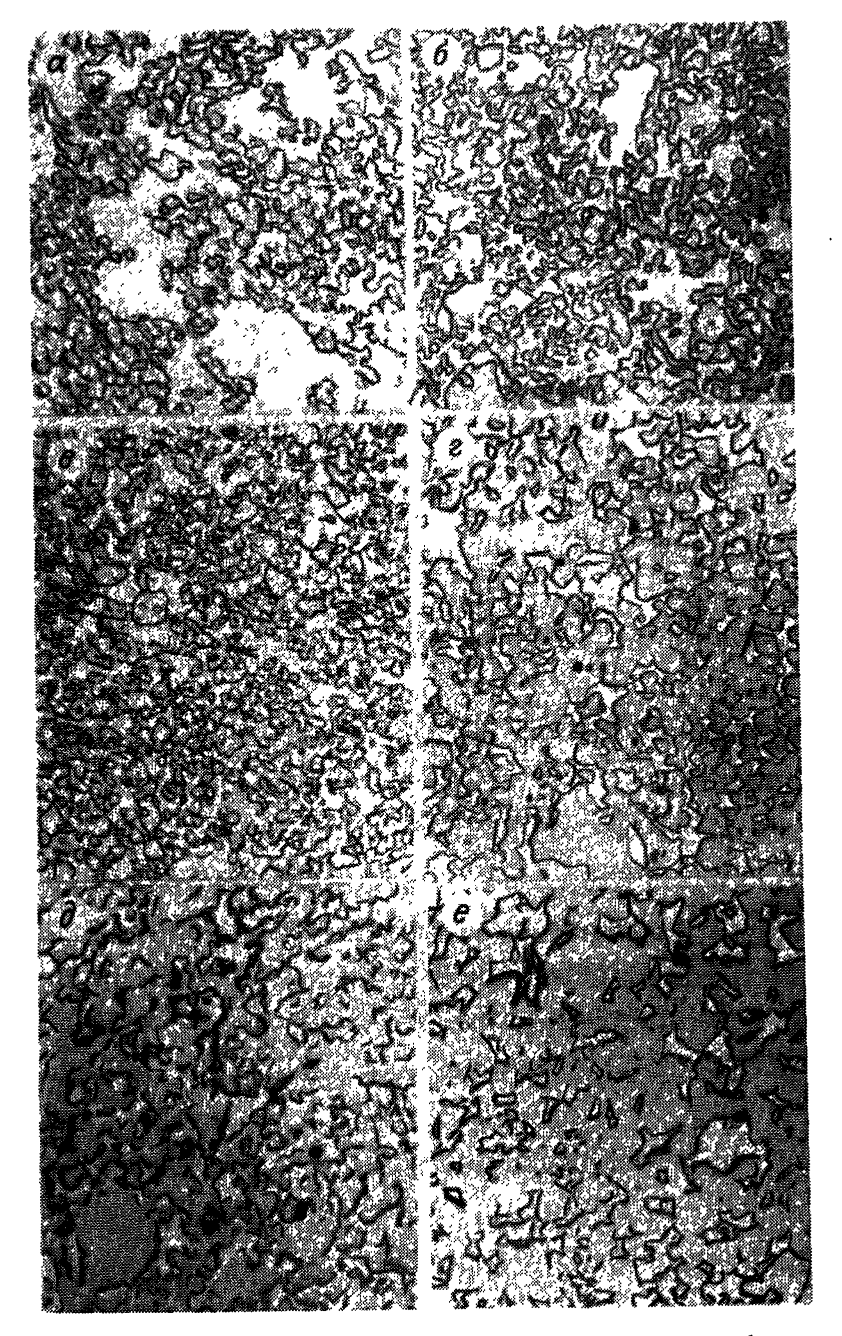


Фото 27.1. Микроструктура спеченных композиционных материалов карбид титата связка никель—хром. × 500.

а – 29,1 об. % TiC, 1300 °C, 30 мин; *б* – 52,2 об. % TiC, 1300 °C, 30 мин; *в* – 62, об. % TiC, 1300 °C, 30 мин; *г* – 71,1 об. % TiC, 1450 °C, 30 мин; *д* – 62,1 об. % TiC, 1400 °C, 150 мин; *е* – 80,1 об. % TiC, 1400 °C, 150 мин.

лением микродефектов в вершинах трещин. Искажения в структуре микроизломов уменьшаются по направлению от поверхности в глубь образца, что объясняется снижением эффекта упрочняющего воздействия по глубине.

С положительным влиянием УЗО на сопротивление усталости связано улучшение сравнительных характеристик фреттинг-стойкости трибопары "сталь—сталь" в условиях микроперемещений в воздушной среде при значениях задающих параметров, отвечающих граничным значениям области нормального механохимического износа и минимальным значениям износа трибопары (база испытаний $6 \cdot 10^5$ циклов, частота перемещений 30 Гц, нагрузка 5—55 МПа, амплитуда $(1—3) \cdot 10^{-4}$ м). Анализ результатов испытаний показал, что характер износа и его параметры для образцов из исходной и упрочненной стали существенно различаются. Разрушение поверхностей пары "сталь—сталь" проявляется в виде адгезионных вырывов, заполненных продуктами изнашивания. При фреттинг-коррозии упрочненной стали определяющая роль принадлежит усталостным процессам. УЗО снижает износ в 1,5 раза, коэффициент трения на 15—20 %.

25.3. Повышение прочностных свойств газотермических покрытий воздействием УЗО на их строение и структуру

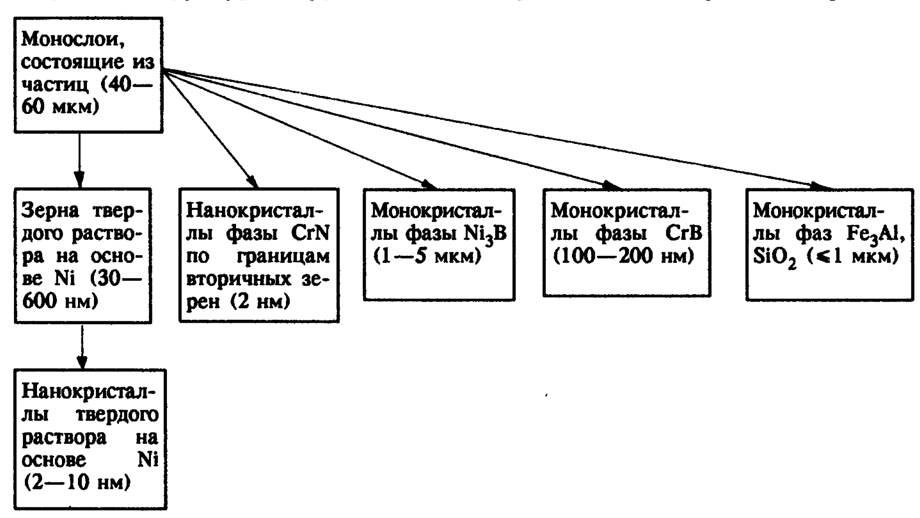
Газотермические покрытия характеризуются неоднородностью строения, структуры и анизотропией свойств [1], что связано с особенностями процесса формирования покрытий из разнодисперсных порошковых частиц, наличием значительной пористости (до 20 %), слоистостью, окисленностью и т.д.

Для защиты изделий от механических, химических и тепловых воздействий широкое применение нашли газотермические покрытия из сплавов на основе никеля, с легированием твердого раствора Cr, B, Si и другими элементами [14].

Изучение напыленных покрытий на основе никеля показало, что наряду с присущими всем металлическим напыленным покрытиям особенностями первые характеризуются наличием двух типов металлографически наблюдаемых после травления химическими реактивами частиц [6]: светлых, состоящих в основном из твердого раствора на основе никеля и имеющих среднюю микротвердость 7000 МПа, и темных с выделениями вторых фаз, представляющих собой частицы боридов Ni_3B, а также CrB, CrN, SiO_2, Fe_3Al. Темные частицы имеют среднюю микротвердость 5000 МПа, что объясняется меньшей легированностью твердого раствора.

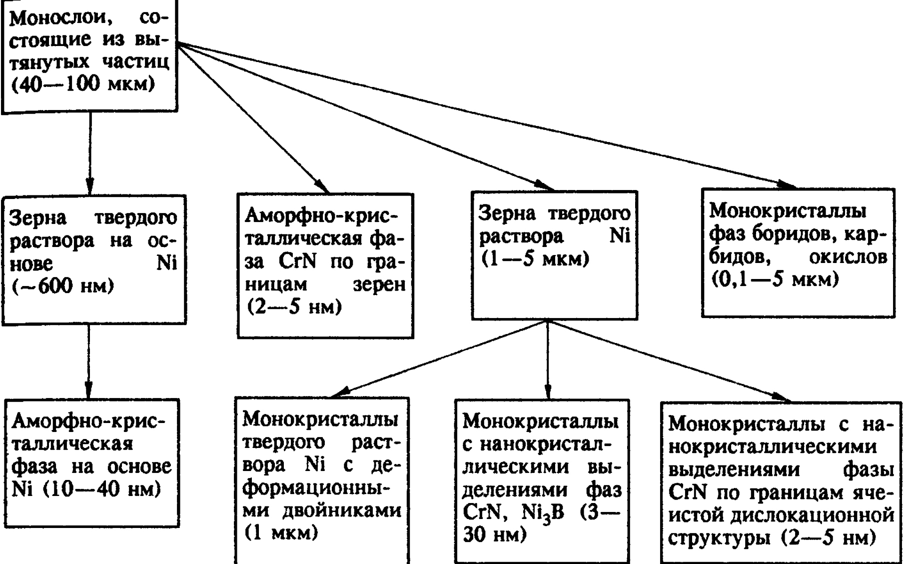
Оба типа порошковых частиц в покрытии имеют разнообразную форму от округлой до вытянутой вследствие разной степени де-

формированности. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что тонкая структура основной фазы покрытия — твердого раствора на основе никеля — имеет сложный и неоднородный характер. Она является смесью нескольких типов структур с элементарным звеном — нанокристаллами, размером до 10 нм (фото 25.6). Наблюдаются также области с нанокристаллами, группирующимися во вторичные зерна размером 30—600 нм. В целом структуру покрытия на разных структурных уровнях можно представить следующим образом:



Ранее проведенные авторами исследования [1] показали, что использование УЗО при напылении покрытия приводит к повышению их прочности и твердости при одновременном снижении пористости. Изменения прочностных и эксплуатационных свойств вызваны формоизменением УЗО слоев покрытия и отдельных составляющих его частиц, разрушением и измельчением окисных пленок и интенсификацией растекания частиц, что в совокупности способствует возникновению зон схватывания и свариванию частиц между собой. При этом установлено, что зона ультразвукового воздействия не ограничивается местом контакта инструмента с покрытием, вибрация распространяется на весь объем покрытия. Наложение интенсивных ультразвуковых колебаний на процесс формирования покрытия не приводит к качественному изменению его фазового состава. Наиболее значительные изменения обнаруживаются в структуре основной фазы, которая частично переходит в аморфное (до 20 %) и аморфно-кристаллическое состояния (фото 25.7). Кроме того, имеются вторичные зерна размером 1—5 мкм, являющиеся монокристаллами, в которых под действием ультразвукового деформирования происходит двойникование, образование ячеистой дислокационной структуры и распад твердого раствора с выделением нанокристаллических упрочняющих фаз.

Структуру покрытия можно представить следующей схемой:



Сравнение этой схемы с приведенной выше позволяет сделать заключение, что воздействие УЗО проявляется на всех структурных уровнях покрытия. Следует отметить, что аморфизация увеличивает степень неравновесности структуры. Одновременно под действием УЗО в других микрообластях покрытия протекает процесс распада твердого раствора на основе никеля, что повышает степень равновесности структуры.

Создание нанокристаллических и аморфно-кристаллических структур в покрытиях путем применения УЗО при напылении повышает их основные физико-механические свойства: прочность и твердость [1]. Существенно (в 1,5—2 раза) снижается пористость покрытий. Такое повышение физико-механических характеристик покрытий после УЗО сопровождается ростом эксплуатационных свойств, в частности при трении и фреттинг-коррозии.

При малых осциллирующих возвратно-вращательных перемещениях трибопары "сталь с покрытием — сталь" наличие неупрочненного покрытия увеличивает износ трибопары и самого покрытия. Это связано с локализацией концентрации напряжений по границам частиц покрытия, играющих роль границ фактических пятен контакта поверхности сопряжения. В связи с высокой дефектностью границ отдельных частиц и целых слоев покрытия латентный период до начала схватывания, сопровождающегося вырывом фрагментов покрытия с поверхности трения, снижается. Процесс развития фреттинг-усталости усиливается вовлечением в процесс трибовзаимодействия образующихся частиц износа. Возрастает роль абразивных процессов, воздействующих на обе контактирующие поверхности.

Подавить происходящие при фреттинг-износе трибопары "покрытие—сталь" процессы позволяет УЗО покрытий. Общий характер триборазрушения при этом меняется незначительно. Преимущественным остается усталостное разрыхление покрытия, усиливаемое окислительно-коррозионными процессами. Процесс зарождения и образования микротрещин ослабляется из-за более высокого уровня когезионных связей между частицами, значительного сопротивления сжатию и сдвигу. Увеличение дисперсности продуктов износа вследствие измельчения материала снижает эффект абразивного воздействия. Ослаблению воздействия фреттинг-процессов на трибопару способствует более равномерное распределение контактного давления за счет увеличения насыщенности и равномерности распределения упрочняющих фаз, релаксации напряжений, уменьшения величины шероховатости при обработке покрытия ультразвуковым индентором. Увеличение фактической площади контакта снижает уровень концентрации напряжений, благоприятно влияя на фреттинг-усталость. В результате износостойкость трибопары при трении на воздухе возрастает на 10 %, а износ покрытия снижается на 40 %.

Основные закономерности износа покрытий при трении скольжения в паре со сплавом из высокооловянистого алюминия проявляются в изменении рельефа и ухудшении шероховатости, что отражает процессы отслоения и выкрашивания фрагментов, размеры которых свидетельствуют о том, что отслаиваются как целые частицы, так и структурные составляющие. Для покрытий, напыленных с УЗО, характерна локализация областей выкрашивания, дисперсность фрагментов износа, более медленный и стабильный процесс накопления микронесплошностей. Соотношение между размерами впадин и их количеством описывается нормальным распределением, концентрационный максимум которого располагается в диапазонах $(0{,}01—0{,}04)\cdot 10^{-3}$ м и $(0{,}06—0{,}20)\cdot 10^{-3}$ м для упрочненных и неупрочненных покрытий соответственно. Степень выкрашивания на одинаковом пути трения для упрочненных покрытий ниже в 1,3—1,6 раза.

Вызываемые УЗО изменения процесса триборазрыхления, стабилизации процессов трения и износа обеспечивают улучшение задиростойкости и несущей способности покрытий. Повышение прочности, твердости и снижение дефектности при УЗО позволяют получать высокий уровень несущей способности сопряжения ($P_{мп}$ = 20—25 МПа). Это связано также со стабилизацией эволюции несущей поверхности, коррелирующей со степенью выкрашивания.

25.4. Повышение прочности композита "сталь—газотермическое покрытие"

В области изучения поведения композита покрытие—основа в различных условиях и строения переходной зоны между стальной основой и покрытием из материалов на основе никеля имеется еще много неясного. Материалы, составляющие композит, разнородны по

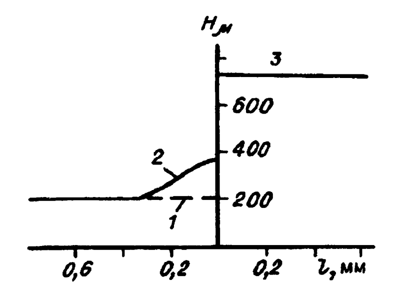


Рис. 25.2. Изменение микротвердости основы (сталь 45) на границе с покрытием.
1 – без УЗО; 2 – после УЗО; 3 – покрытие.

составу и свойствам, сложные условия формирования покрытий с образованием окисных пленок порошковых частиц затрудняют, но не исключают возможности возникновения в зоне контакта продуктов взаимодействия и сваривания. Однако из-за крайне малых размеров очагов схватывания и несовершенства методов исследования и, как следствие этого, трудностей идентификации зона контакта слабо изучена.

После травления химическими реактивами металлографически выявляется резкая граница между стальной основой и покрытием (фото 25.8). Ее образование объясняется различной твердостью, полируемостью и травимостью составляющих соединение частей. В зоне границы наблюдаются поры и несплошности, вследствие чего на значительной площади отсутствует контакт покрытия с основой. Это ведет к снижению прочности их сцепления и надежности композита в условиях эксплуатации, особенно при циклических нагружениях.

Применение ультразвука при формировании покрытий, пластически деформируя и измельчая структуру покрытия и металла основы (фото 25.8,*б*), обеспечивает более плотный контакт покрытия с основой, увеличивает суммарную контактную поверхность, что обусловливает повышение уровня прочности соединения.

Уплотнение покрытия, улучшение контакта покрытия с основой обеспечивают снижение количества пор, расположенных на границе и в теле покрытия и являющихся местами концентрации напряжений и центрами зарождения трещин. Металлографически граница такого композита схожа с наблюдаемой при оплавлении данного типа покрытий. Упрочненный УЗО поверхностный слой металла основы с измельченной структурой выполняет роль переходного слоя, тем самым сглаживается скачок физико-механических свойств, возникающий при переходе от покрытия к металлу основы (рис. 25.2). Это является благоприятной предпосылкой повышения усталостной прочности изделий с покрытиями.

Данные о циклической стойкости композита "стальная основа — покрытие" свидетельствуют, как правило, о разрушении покрытий при нагрузках ниже предела выносливости основы и снижении усталостной прочности всего изделия.

При УЗО образцов с покрытиями фактор упрочнения, характеризующегося уплотнением структуры, уменьшением концентраторов напряжений, наличием сжимающих напряжений, не позволяет сделать

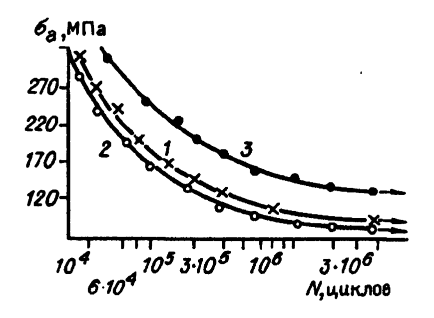


Рис. 25.3. Кривые усталости образцов из стали 45.
1 — без покрытия; *2* — с покрытием; *3* — с покрытием после УЗО.

однозначный вывод об улучшении циклической трещиностойкости и других параметров усталостной долговечности биметалла. Сравнительная оценка циклической прочности изделий с покрытиями проводилась на основе анализа результатов усталостных испытаний по схеме знакопеременного изгиба. Методом экспертных оценок были построены кривые выносливости на базе 10^6—$2 \cdot 10^6$ циклов нагружения (рис. 25.3). Сопоставление результатов позволяет предположить, что нанесение покрытий заметно не повлияло на усталостную прочность. При этом плазменное напыление сохраняет высокий уровень остаточного сопротивления усталости напыленных стальных валов, а УЗО даже обеспечивает 3—5%-й прирост предела выносливости. Значительно бóльший эффект выявлен при испытаниях по схеме знакопеременного кручения.

Анализ результатов сравнительных испытаний показал, что обычное плазменное нанесение покрытий практически не изменяет характеристики циклической прочности по сравнению с исходной сталью без покрытия. УЗО существенно увеличивает длительность латентного периода зарождения трещин и числа циклов до появления трещин на поверхности (с 6000 до 12 000 циклов). Происходит увеличение более чем в 2 раза (с 8000 до 18 000 циклов) усталостной долговечности образцов с покрытиями.

При изучении процессов повреждаемости установлено, что появление трещин в покрытии происходит до начала разрушения основы. Это свидетельствует о возникновении значительных отрывных усилий в результате скручивания образцов. Так как зона соединения является наиболее благоприятным местом для образования трещин при знакопеременных воздействиях, это обусловливает возникновение локальных отрывов в точках наихудшего сцепления покрытия с основой. Трещины распространяются преимущественно по когезионным границам между частицами, а также через наследственные дефекты структуры покрытия (поры, несплошности). При достижении трещинами поверхности может произойти расслоение и разрушение покрытия до прекращения испытаний. Измельчение структуры намного увеличивает количество межзеренных, межфазных и межчастичных границ, служащих барьерами для распространения трещин. Уплотнение структуры повышает напряжение формирования критического зародыша и способ-

ствует торможению развивающейся закритической трещины. Устранение напряжений растяжения, активирующих раскрытие трещин, снижает скорость их распространения до полной остановки. При послойной УЗО покрытия виброколебания распространяются через все изделие. Слои покрытия, формирующиеся под ультразвуковым инструментом, не препятствуют распространению ультразвуковых колебаний в стальную основу и могут рассматриваться как деформирующая подкладка.

Ультразвуковые колебания приводят к релаксации внутренних напряжений в стальной основе, возникающих при механической и термической обработке новых деталей и накопленных в процессе эксплуатации. Общему повышению долговечности композита покрытие — стальная основа способствует также эффект залечивания дефектов поверхности основы при УЗО граничных слоев покрытия.

* * *

В заключение изложенного можно отметить, что применение УЗО поверхностей сталей различного класса и покрытий из никелевого сплава приводит к следующим изменениям. В сталях отмечается измельчение всех составляющих структур, увеличивается плотность карбидных частиц, образуется фрагментированная дислокационная структура и повышается плотность дислокаций. Происходит аморфизация покрытий и образование нанокристаллических структур, упрочнение крупных частиц покрытий выделениями твердых фаз. Это повышает прочность и твердость сталей и покрытий, их износостойкость, снижает коэффициент трения. В результате повышаются эксплуатационные свойства сталей и покрытий при трении и фреттинг-коррозии. Улучшается задиростойкость и несущая способность покрытий.

Глава 26

СПЕЧЕННЫЕ СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В последнее время большое внимание уделяется созданию материалов, упрочненных дисперсными частицами или волокнами. Преимущество их по сравнению с обычными сплавами обусловлено тем, что пластичная матрица в них не разрушается при деформировании и передает нагрузки, прилагаемые к материалу, на прочные включения второй фазы, которые могут выдерживать значительные напряжения. Такие композиционные материалы служат в качестве конструкционных, режущих, износостойких как при обычных, так и повышенных температурах, если упрочняющая фаза не склонна к коагуляции и растворению в матрице при высоких температурах. В этих материалах матрица может служить и защитой упрочнителя от воздействия коррозионных сред. При создании подобных материалов используются различные методы, в том числе и порошковая металлургия.

26.1. Двухфазные композиционные материалы

Наиболее прочными являются композиционные материалы, упрочненные тонкими волокнами, однако их получение связано с большими трудностями и затратами. Производство таких материалов в мире распространено не столь широко, как материалов с упрочнителем в виде дисперсных частиц, равномерно распределенных в матрице.

Введение большого числа нерастворяемых частиц в расплав приводит к повышению его вязкости и снижению жидкотекучести, что создает трудности как при перемешивании расплава для равномерного распределения упрочнителя, так и при подаче его в литьевые формы. Поэтому порошковая металлургия является самым распространенным методом получения подобных материалов путем прессования порошковых смесей, содержащих ингредиенты в заданной пропорции, с последующим их спеканием.

Однако здесь тоже возникает ряд трудностей. Так, наличие в смеси большого количества твердых частиц приводит к повышенному износу прессового инструмента, а введение в такие смеси пластификаторов и смазок требует дополнительных затрат для их последующего удаления. Кроме того, частички твердой фазы при их значительном количестве способны образовывать жесткий каркас, который затрудняет спекание.

Препятствие усадке приводит к повышенной пористости спеченного материала и, следовательно, снижает его механические свойства.

Хорошие результаты получены на материалах из быстрозакристаллизованных порошков, но такие порошки плохо прессуются, а спекание приводит к быстрой коагуляции дисперсных частиц. В этой связи спекание подобных материалов обычно осуществляется под давлением, что усложняет его получение и сказывается на конечной цене продукции.

26.2. Упрочнение алюминидами

Многих трудностей позволило бы избежать использование систем, компоненты которых реагируют при спекании с образованием твердых тугоплавких фаз. К числу этих систем относится, например, алюминий в паре с переходными металлами. Алюминий, вступая в реакцию с переходными металлами, образует твердые, прочные и, как правило, тугоплавкие интерметаллические соединения. Поскольку твердые алюминиды образуются только при спекании, в исходной смеси частицы будут обладать пластичностью и невысокой твердостью. Кроме того, то обстоятельство, что алюминиды переходных металлов на 3/4 состоят из алюминия, позволяет вводить в исходную смесь лишь незначительное количество переходных металлов даже при значительном содержании интерметаллидов в конечном спеченном продукте. Пластичность переходных металлов дает возможность прессовать смеси на основе алюминия с их добавками при невысоких давлениях. Таким образом, получение подобных материалов путем спекания и изучение их свойств представляется интересной и вполне актуальной задачей.

Рассматриваемые системы спекаются с участием жидкой фазы, в результате чего процессы усадки и сплавообразования происходят наиболее полно и за малое время. Тем не менее теория данного процесса до сих пор разработана недостаточно полно, особенно для систем с взаимодействующими компонентами.

Исторически сложилось так, что процесс жидкофазного спекания исследовался на системах со слабовзаимодействующими компонентами типа твердых сплавов. Современная теория трехстадийного жидкофазного спекания мало применима к системам, обладающим высокой растворимостью в твердой фазе, а также к системам с интерметаллидами. Последние, по мнению В. Хуппманна [1], в теории жидкофазного спекания обычно не анализируются. Поскольку взаимодействующие системы обнаруживают при спекании в основном не усадку, а рост порошковых тел, это противоречит обычному представлению о неизбежном возникновении усадки вследствие перегруппировки частиц твердой фазы при появлении жидкой фазы.

В трехстадийной теории жидкофазного спекания взаимодействие твердой и жидкой фаз трактуется с точки зрения изменения поверхностного натяжения твердой фазы при ее смачивании, и все явления на

границе расплав—металл связываются только с краевым углом смачивания или двугранным углом.

26.3. Спекание взаимодействующих систем

Термодинамические оценки [1—4] показывают, что в большинстве взаимодействующих систем диффузионные процессы на границе твердая фаза — расплав, стремящиеся привести систему в состояние химического равновесия, являются главными, поскольку вносят основной вклад в понижение свободной энергии системы по сравнению с изменением ее поверхностной энергии.

Такой подход позволяет рассматривать спекание порошковой смеси взаимодействующих компонентов как процесс сплавообразования и связанных с ним в результате массопереноса объемных изменений порошкового тела. При этом описание объемных изменений порошкового тела при спекании оказывается возможным на основе учета массопереноса, обусловленного сплавообразованием. Относительное изменение объема порошкового тела при жидкофазном спекании зависит от его исходной пористости, содержания добавки, величин переноса массы из жидкой фазы в твердую и наоборот, т.е. от концентраций компонентов в твердой и жидкой фазах.

Указанный энергетический подход к явлению спекания порошковых тел позволил разделить условно все системы на четыре класса с точки зрения диаграмм состояния и определяемого ими массопереноса [2]. Один из классов — системы, обладающие незначительной растворимостью компонентов друг в друге, т.е. не взаимодействующие системы. Процесс спекания порошковых тел систем этого типа описывается классической теорией трех стадий Х. Кеннона, Ф. Ленеля и В. Кинжери [5—8].

Системы, имеющие значительную взаимную растворимость компонентов, характеризуются сравнительно малыми объемными изменениями порошковых тел при спекании за счет соизмеримости встречных диффузионных потоков. Знак и величина относительных объемных изменений порошковых тел при спекании в основном зависят от соотношения компонентов. Примером служат системы Cu—Sn, Cu—Al [2] и др.

Примерами систем, обладающих высокой растворимостью в твердой фазе и малой в жидкой, являются Ti—Al, Al—Zn, Al—Mg [2], а также Fe—Al [9]. Порошковые тела данного класса в значительной области концентраций добавляемого компонента испытывают рост, а не усадку из-за преимущественного массопереноса в твердую фазу.

Наконец, свой класс составляют системы со значительной растворимостью в жидкой фазе. Порошковые тела систем, относящихся к этому классу, в основном испытывают усадку при спекании вследствие преимущественного массопереноса в расплав. Пример такой системы — смеси на основе алюминия с добавкой меди [10].

Условность приведенной классификации состоит в том, что в действительности существует непрерывный переход от одного класса систем к другому. Кроме того, характер объемных изменений при спекании зависит от соотношения компонентов в смеси для одной и той же системы, а также от температуры спекания. Например, преимущественно растущие системы, такие как Ti—Al, Cu—Al, Fe—Al, при достаточно высокой концентрации алюминия претерпевают усадку при спекании, а не рост.

В этой связи представляет интерес проследить поведение указанных систем при спекании во всем концентрационном интервале легкоплавкого компонента. Действительно, при концентрациях алюминия, не превышающих предел его растворимости в основном компоненте, порошковое тело испытывает рост при спекании за счет преимущественного диффузионного потока легкоплавкого компонента в более тугоплавкий. Поскольку частицы твердой фазы растут, находясь в контакте друг с другом, весь объем спекаемого тела также увеличивается. При этом на месте растворившихся частиц алюминия остаются поры. Следовательно, при условии отсутствия перегруппировки частиц твердой фазы в процессе спекания получается пористое порошковое тело. Его пористость пропорциональна концентрации легкоплавкого компонента, поглощенного твердой фазой [11]. Такие пористые тела могут служить в качестве материалов для изготовления фильтров и носителей катализаторов.

Когда содержание легкоплавкого компонента в порошковом теле превышает предел его растворимости при температуре спекания, то после насыщения тугоплавкого компонента остается непрореагировавшая жидкая фаза, способная растворять в себе образовавшийся интерметаллид. Растворимость последнего в жидкой фазе тем выше, чем выше температура спекания [12]. Таким образом, происходит переход системы от растущей к усаживающейся, о котором говорилось выше. В данном случае после насыщения жидкой фазы тугоплавким компонентом наблюдается классическое жидкофазное спекание порошкового тела по механизму растворения—осаждения. Как уже отмечалось, изучение подобных материалов, помимо научного, не лишено и практического интереса, поскольку наличие большого числа тугоплавких частиц в алюминиевой матрице может придать ей высокие механические свойства, в частности твердость и сопротивление износу.

26.4. Спеченные сплавы Al—Fe и Al—Ti

Для исследования процессов спекания систем Al — переходной металл (железо, титан) использовали стандартные порошки алюминия марки ПА-4, железа марки ПЖ4М3, титана марки ПТОМ. Спекание проводили в вакууме при давлении не выше 10^{-1}—10^{-2} Па. Пористость спеченных образцов измеряли пикнометрическим методом. Механические характеристики полученных сплавов определяли по стандартным

методикам. Измерение размеров образцов в процессе спекания контролировали с помощью дилатометра, описанного в [13].

Для проверки выражения, отражающего количественную связь между конечной и начальной пористостями с учетом растворенного в основе количества добавки [2], поставлены следующие опыты. Порошки железа и алюминия смешивали в различных пропорциях так, чтобы содержание алюминия в смесях С составляло от 0 до 75 ат. %. Спрессованные образцы цилиндрической формы с исходной пористостью от 10 до 50 % спекали в вакуумной печи при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Перед спеканием пористость образцов определяли путем измерения их размеров и взвешивания. На основе количественных данных строили графики зависимости конечной пористости от начальной (рис. 26.1). Полученные прямые подвергали анализу с помощью формулы [2]

$$\eta_к = C_s + \eta_0(1 - C_s), \tag{26.1}$$

где C_s — выраженная в относительной доле атомная концентрация вводимой добавки алюминия при условии, что она не превышает предел растворимости алюминия в железе, включая область концентраций существования интерметаллидов. При интерполяции прямых до пересечения с осью ординат они должны отсекать на оси отрезок, численно равный концентрации добавки C_s, поглощенной железом. По тангенсу угла наклона можно определить коэффициент пропорциональности $1—C_s$, а следовательно, ту же величину C_s. Ниже приведены концентрации алюминия, продиффундировавшего в железо, полученные тем и другим способом (ат. %):

Содержание алюминия в образцах	Путем интерполяции	По наклону прямых
5	11,5	−4,0
10	32,0	23,4
20	55,5	73,4
30	54,0	70,0
40	55,7	66,7
50	53,3	73,4
60	52,0	70,0
75	22,3	5,8

Видно, что все значения C_s, найденные путем интерполяции, превышают соответствующие концентрации вводимых добавок С. Исключение составляет случай, когда в смесь вводится более 60 ат.% алюминия. При этом концентрация растворившегося в железе алюминия оказывается меньше содержания последнего в смеси.

Значения C_s, рассчитанные по наклону прямых, также заметно превышают концентрации вводимой добавки. Исключениями являются составы, в которых содержание алюминия равняется 5 и 75 ат.%.

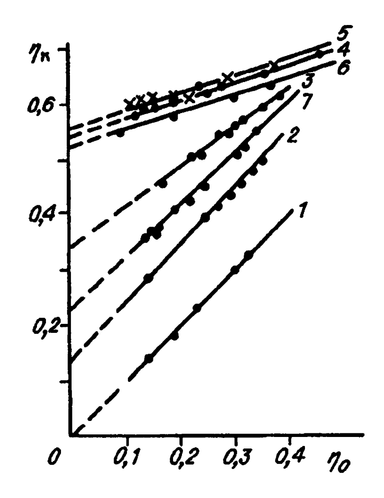


Рис. 26.1. Зависимость конечной пористости спеченного сплава алюминий—железо от исходной.

Содержание алюминия, ат. %: *1* — 0; *2* — 5,0; *3* — 10,0; *4* — 30,0; *5* — 40,0; *6* — 60,0; *7* — 75,0. Температура спекания 1000 °С, время спекания 1 ч.

Отсутствие достаточно большого роста образцов, содержащих 60—75 % алюминия, свидетельствует о том, что в этом случае на процесс роста накладывается явление усадки благодаря образованию большого количества жидкой фазы.

26.5. Пористость спеченных сплавов

Если при фиксированном значении исходной пористости образцов, равной 30 %, построить график зависимости конечной пористости от содержания вводимой добавки (рис. 26.2), то образуется кривая с пологим максимумом около 40 ат.% содержания алюминия. Аналогичная зависимость наблюдалась для системы Ti — Al [14].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использованное соотношение не отражает в полной мере реальные процессы, протекающие при спекании системы Fe — Al. На это обстоятельство обращалось внимание и в работе [2]. Дело в том, что условия взаимодействия жидкого алюминия с частицами твердой фазы в местах их контактов и на свободной поверхности существенно различны.

В рыхлых образцах с появлением большого количества жидкой фазы возможна перегруппировка частиц твердой фазы. Необходимо учитывать и неравномерность роста частиц железа даже при смачивании алюминием всей их поверхности вследствие различной плотности границ зерен и других дефектов структуры по объему частиц, по которым скорость диффузии существенным образом отличается от таковой в более совершенной решетке. Искажение формы частиц может дать дополнительный вклад в рост образцов, особенно с малой исходной пористостью. Кроме того, известно [10], что прессовки из смесей порошков железа и алюминия из-за возникновения внутренних напряжений склонны к растрескиванию.

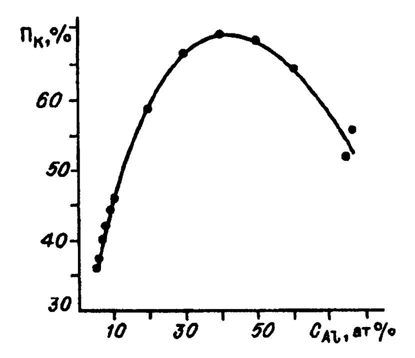


Рис. 26.2. Зависимость пористости спеченного при 1000 °С сплава железо — алюминий от концентрации алюминия.
Начальная пористость 30 %, время спекания 1 ч.

Наличие указанных особенностей заставило авторов работы [2] в формуле (26.1) начальную пористость записывать в виде $R\eta_0$, где R — коэффициент, учитывающий отклонение поведения реальной системы при спекании от модельной:

$$\eta_к = C_s + R\eta_0(1 - C_s). \qquad (26.2)$$

Ввиду того, что коэффициент R отражает влияние нескольких факторов на изменение пористости при спекании, он требует всестороннего анализа и экспериментального изучения.

Из рис. 26.1 следует, что в результате спекания системы Fe — Al может быть получен сплав, содержащий открытую пористость до 70 %. Его испытания в качестве фильтровального материала показали, что он обладает проницаемостью до $35 \cdot 10^{-12}$ м^2 и тонкостью очистки 0,5—1,0 мкм [11]. Таким образом, изучение поведения систем с высокой растворимостью в твердой фазе при спекании представляет интерес не только в области концентраций алюминия, обеспечивающих усадку, но и в области концентраций, вызывающих рост порошковых тел.

26.6. Плотные спеченные сплавы

Если содержание легкоплавкой добавки в такой системе превышает предел ее растворимости в твердой фазе, то после насыщения твердой фазы из расплава в ходе дальнейшего спекания в порошковом теле, как отмечалось, может оставаться жидкая фаза. Чем больше ее остаток и чем выше температура спекания, тем большее количество твердой фазы может раствориться в жидкой. Порошковое тело в этом случае после роста будет испытывать усадку, тем более значительную, чем больше содержание жидкой фазы и чем выше температура спекания. После установления в системе химического равновесия поведение порошкового тела должно хорошо описываться теорией трехстадийного спекания — усадка путем перегруппировки частиц твердой фазы, затем за счет механизма растворения — осаждения и, наконец, спекание твердого каркаса из частиц тугоплавкой фазы.

Когда частицы в результате перегруппировки сближаются настолько, что образуют каркас, дальнейшая усадка порошкового тела оказывается возможной путем аккомодации их формы. Получение беспористого спеченного тела на этом этапе может длиться многие часы.

Процесс укрупнения частиц, характерный для последних стадий, вызывает нежелательное снижение прочностных характеристик спекаемого тела. Следовательно, необходимо, чтобы процесс спекания с целью получения беспористого материала ограничивался стадией перегруппировки и растворения твердой фазы в жидкой, т.е. до начала процесса растворения — осаждения.

Теоретически беспористое тело только за счет перегруппировки частиц твердой фазы при жидкофазном спекании можно получить, если они будут занимать не более 65 % объема спекаемого тела [9]. С другой стороны, установлено, что максимум прочности двухфазных материалов достигается при наличии в них 60—80 % твердых частиц [15].

Спекание систем с образованием интерметаллидов отличается тем, что в них в результате формирования алюминидов выделяется теплота [16]. При достаточно быстром нагреве прессовки в результате саморазогрева, вызванного реакцией сплавообразования, алюминий расплавляется прежде, чем бо́льшая его часть успевает продиффундировать в частицы переходных металлов. Образование жидкой фазы может вызвать усадку спекаемого тела за счет перегруппировки частиц твердой фазы в момент, когда их объемное содержание еще не очень велико, т.е. не превышает 65 %. Например, для получения 80 % интерметаллидов состава $MeAl_3$, исходная смесь должна содержать всего 20 % частиц переходного металла. Дальнейший рост частиц после завершения перегруппировки будет протекать в условиях, когда прочные контакты между частичками еще не сформировались. Кроме того, рост интерметаллидов на частицах твердой фазы, как было показано в [2], сопровождается их измельчением благодаря растрескиванию и фрагментации. Вследствие этого процесс сплавообразования при наличии достаточно большого количества жидкой фазы не приводит к росту спекаемого тела, и его пористость в результате спекания оказывается малой.

26.7. Сплавообразование при спекании

Справедливость приведенных выше рассуждений подтверждают данные по дилатометрическим исследованиям процесса спекания сплавов Al — 12,5 ат.% Me, представленные на рис. 26.3. Сплавообразование в твердой фазе вызывает саморазогрев образца и благодаря этому ускоряются диффузионные процессы. В результате температура в нем быстро достигает точки плавления алюминия. Появление в этот момент жидкой фазы и ее растекание по поверхности частиц железа переводит процесс спекания в режим теплового взрыва, приводящего к расплавлению всего алюминия и дальнейшему разогреву образца до темпера-

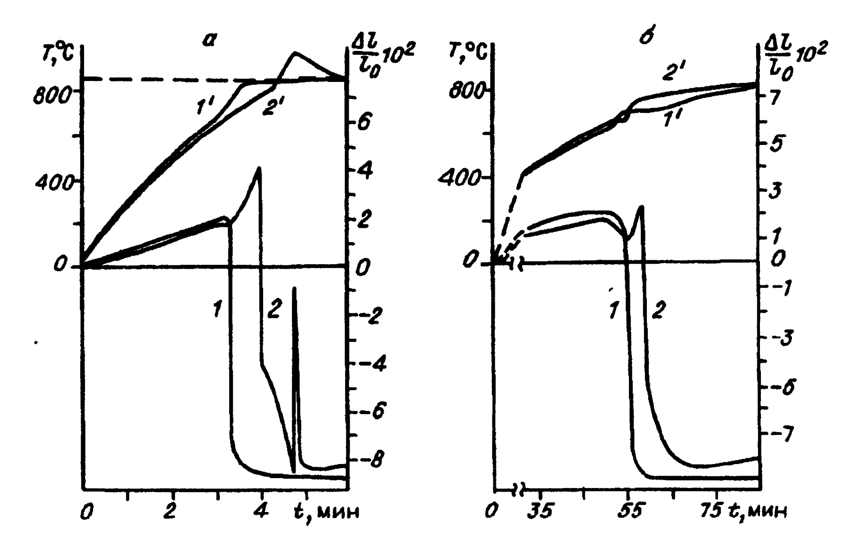


Рис. 26.3. Дилатограммы спекания сплавов Al—12,5 ат. % Fe (*1*) и Al—12,5 ат. % Ti (*2*). *1, 2* – $\Delta l/l_0$; *1'* и *2'* – изменение температуры в образцах. Образцы помещаются в печь, нагретую до 850 °С (*а*), и температура спекания 850 °С, нагрев образцов вместе с печью (*б*).

тур, заметно превышающих температуру в печи. Появление большого количества жидкой фазы приводит к тому, что процесс роста образцов, обусловленный увеличением объема частиц, сменяется усадкой. Это видно по резкому падению кривой изменения линейных размеров образца.

Процессы сплавообразования и усадки в образцах Al — 12,5 ат. % Fe завершаются, по-видимому, примерно в одно и то же время, о чем свидетельствует отсутствие подъема дилатометрической кривой при последующем спекании (рис. 26.3). Это заключение подтверждают и данные локального микрорентгеноспектрального анализа (фото 26.1, см. вклейку).

Несколько иной ход дилатометрических кривых характерен для порошковых тел системы Al—Ti (рис. 26.3, *а*, *б*, кривая *2*). В этом случае усадка, вызванная расплавлением алюминия, сменяется новым ростом образца за счет продолжения процессов сплавообразования (второй пик на кривой *2*, рис. 26.3,*а*), который затем опять сменяется усадкой.

Существенное влияние на объемные изменения порошковых тел системы Al—Ti при спекании оказывает скорость нагрева. При медленном нагреве образцов (вместе с печью) значительная часть интерметаллидов успевает образовываться при сравнительно низких температурах. По мере развития сплавообразования, т.е. уменьшения количества непрореагировавшего титана и формирования на его частицах значительного слоя продуктов реакции, скорость диффузии алюминия через него уменьшается. В результате тепловой эффект, как и рост порошковых тел, при расплавлении алюминия оказывается слабовыраженным

(рис. 26.3, *б*). Температура образца в такой момент приближается к температуре в печи, что тоже замедляет диффузионные процессы в спекаемом теле.

О том, что реакция сплавообразования не завершается в системе алюминий — титан при выбранном соотношении компонентов в процессе теплового взрыва при данной температуре спекания, свидетельствуют микрофотографии (фото 26.2). Видны слои продуктов реакции сплавообразования на частицах титана в образцах, жидкофазное спекание которых продолжалось и после протекания в них теплового взрыва. Этот факт подтверждает и некоторый подъем дилатометрической кривой *2* на рис. 26.3, *б* после спекания в течение 70 мин.

26.8. Прочностные свойства

Зависимости пористости спеченных образцов системы Al — Ti от количества титана в смеси и от температуры спекания приведены на рис. 26.4. Пористость сплавов с увеличением концентрации титана возрастает примерно по линейному закону. Однако получение образцов с низкой пористостью путем кратковременного жидкофазного спекания возможно. При большом содержании в них интерметаллидов высокая плотность материала достигается путем значительного увеличения температуры спекания. Однако при этом несколько снижается прочность спекаемых сплавов из-за роста упрочняющих частиц в размерах [17].

Максимум прочности в двухфазных сплавах Al — $MeAl_3$ достигается при содержании частиц 40—60 % по объему материала [17]. При сравнении с данными работы [15], где в качестве второй фазы использовались достаточно пластичные частицы молибдена, упрочняющие медь, в нашем случае максимум несколько смещен в сторону меньшего содержания твердых частиц. Это объясняется тем, что алюминиды

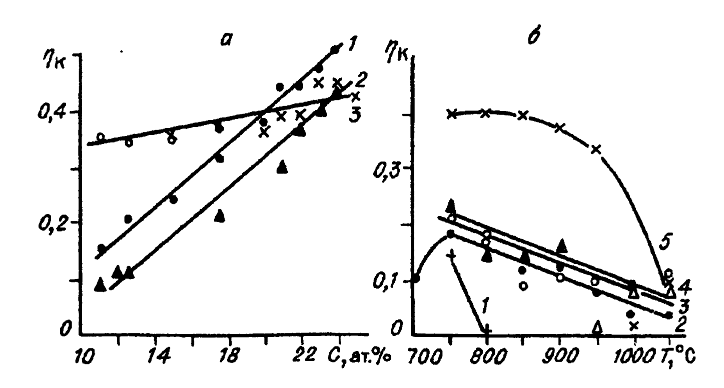


Рис. 26.4. Зависимость пористости спеченных в течение 1 ч образцов системы алюминий—титан от содержания титана (*а*) и температуры спекания (*б*).

а — температура спекания, °С: *1* — 750; *2* — 850; *3* — 600; *б* — содержание титана, ат.%: *1* — 11,1; *2* — 12,5; *3* — 15,0; *4* — 17,5; *5* — 20,0.

хрупки. Большое их содержание приводит к образованию значительной доли контактов между частицами интерметаллидов. Наличие подобных контактов и вызывает понижение прочности сплава, особенно при приложении к нему растягивающих напряжений.

Тем не менее большое содержание твердых частиц благоприятно сказывается на такой характеристике исследуемых алюминиевых сплавов, как линейный коэффициент термического расширения [18]. Его низкие значения дают возможность использовать данные сплавы в узлах, сопряженных со стальными деталями. Для этих сплавов характерны высокие твердость и износостойкость по сравнению с обычными алюминиевыми сплавами, а также низкий коэффициент трения. Указанные свойства позволяют применять рассматриваемые сплавы в качестве антифрикционных и износостойких материалов.

26.9. Перспективы дальнейших исследований

Из проделанной работы можно сделать вывод о перспективности практического использования спеченных сплавов алюминий — переходный металл. Однако необходимо их дальнейшее изучение, в частности с применением методов компьютерного конструирования материалов и технологий с целью оптимизации состава и режимов спекания. В настоящее время для выполнения этой задачи имеются все необходимые предпосылки:

— создан электронный быстродействующий дилатометр [13], способный кодировать в сигналы, пригодные для компьютерной обработки, быстропротекающие процессы объемных изменений спекаемого тела, обусловленные сплавообразованием;

— разработаны теоретические основы физики спекания взаимодействующих систем, связывающие процессы сплавообразования с объемными изменениями спекаемого тела [2];

— создана математическая модель этих процессов.

Введение в полученные уравнения в явном виде кинетических параметров температуры и времени позволит прогнозировать с помощью компьютера технологические режимы спекания не только этих, но и других систем. Действительно, для оценки знака и количественных объемных изменений спекаемого порошкового тела соотношения между концентрациями компонентов в твердой и жидкой фазах являются основными. Такие соотношения определяются встречными диффузионными потоками атомов взаимодействующих компонентов при спекании. Следовательно, установление обобщенной аналитической связи между температурно-временными параметрами диффузионного взаимодействия компонентов и объемными изменениями спекаемого тела будет способствовать нахождению диффузионных характеристик для любых систем. С другой стороны, для систем с известными диффузионными параметрами появляется возможность не только прогнозировать, но и контролировать процессы спекания и формирования структуры с целью получения материалов с полезными свойствами.

Глава 27

КОМПОЗИТЫ С ДЕМПФИРУЮЩИМИ СТРУКТУРАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Повышение свойств существующих материалов и разработка новых, в том числе с принципиально новыми свойствами, которые определяют научно-технический прогресс во многих областях техники, всегда было актуальной задачей физики твердого тела. Особенно острой эта проблема стала в последнее время, когда традиционные пути создания материалов нового поколения в основном исчерпали себя и возникла необходимость иного перспективного подхода к ее решению. Изложенное целиком относится к композиционным материалам, цель создания которых — достижение комбинации свойств, не присущих каждому из компонентов в отдельности.

Особый класс представляют композиты с дисперсными твердыми частицами в относительно мягкой металлической матрице — твердые сплавы. Они нашли широчайшее применение в инженерной практике как конструкционные, так и инструментальные материалы. В них твердые частицы увеличивают прочность и твердость, а пластичная матрица обеспечивает вязкость и пластичность. В случае малого содержания они способствуют увеличению предела текучести пластичных материалов, например карбиды в сталях. В другом случае пластичная матрица придает хрупкому материалу, например карбиду, некоторую долю пластичности и вязкости. Если первый тип композитов в настоящее время рассмотрен достаточно подробно и имеются хорошо разработанные теории дисперсионного упрочнения материалов мелкими частицами и их взаимодействия с дислокациями, то для второго типа в настоящее время общепризнанных теорий нет. Это обусловлено тем, что имеющиеся экспериментальные данные не дают ясной картины о специфической природе деформации в матрице и твердой фазе, механизмах зарождения трещин, каким образом осуществляется совместная деформация упрочнителя и связующей фазы.

В настоящей главе представлены результаты исследований твердых сплавов с так называемыми демпфирующими структурами, обеспечивающими более высокие эксплуатационные характеристики композиционного материала.

27.1. Формирование диссипативных структур и характер деформации твердосплавных композитов со структурно-неустойчивыми связками

Из всех существующих моделей твердого сплава (см., например, [1—3]) только некоторые уделяют достаточное внимание связующей фазе. Тем не менее этот вопрос, по-видимому, становится определя-

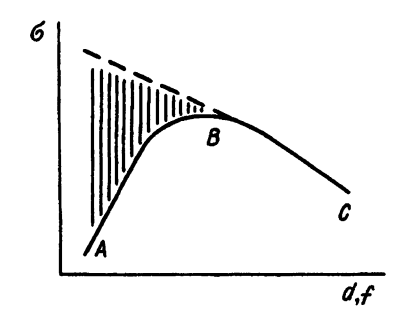


Рис. 27.1. Зависимость прочности композита от содержания связующей фазы и размера частиц упрочнителя.

ющим, во-первых, для понимания физики процесса деформации подобных материалов, а во-вторых, для улучшения свойств существующих и разработки новых композитов с предельно высокими свойствами. Дело в том, что неоднородность напряженного состояния в дисперсно-упрочненном композите обусловливает значительное механическое стеснение деформации, играющее принципиальную роль в формировании свойств твердых сплавов. Действительно, учитывая, что размер межчастичных прослоек довольно мал (менее 1—2 мкм), а предел текучести матрицы увеличивается в результате снижения толщины ее прослоек, трудно ожидать, чтобы дислокационное скольжение было бы в этих условиях эффективным, что в условиях композита неизбежно сопровождается преждевременным нарушением его сплошности. Именно поэтому практически все предпринимаемые попытки повышения свойств твердых сплавов не дали принципиальных результатов, а свелись к более или менее заметному улучшению структурных параметров композитов — изменению размера зерна, уменьшению пористости и др.

В этой связи основной путь повышения прочностных свойств видели в совершенствовании микроструктуры сплавов, устранении дефектов их строения за счет улучшения смачивания и т.д. В данной области накоплен исчерпывающий экспериментальный и теоретический материал, однако улучшить весь комплекс свойств одновременно таким путем не удалось. Так, оптимальная для твердости мелкодисперсная карбидная структура сплава с высоким содержанием твердой фазы весьма хрупкая на изгиб [3].

Известно [4], что изготовление твердых сплавов основано на компромиссе между прочностью и твердостью, с одной стороны, и пластичностью и вязкостью — с другой, что находит свое отражение в появлении максимумов на кривых зависимости прочностных свойств твердых сплавов от состава и размеров карбидных зерен. Форма кривых обусловлена переходом от хрупкого поведения композита при нагружении к пластичному. Пластичность поведения здесь понимается в смысле высокой энергии разрушения композиционного материала, вызванной накоплением повреждений в структуре. На рис. 27.1 показаны две конкурирующие тенденции в поведении твердого сплава при деформации и разрушении. Кривая *A—B* отражает изменение прочности при хрупком виде разрушения с увеличением сопротивления развитию трещины, обусловленного пластичностью связки, кривая *B—C* — воз-

можное изменение прочности при пластичном виде разрушения, если удается избежать развития хрупкой трещины. В заштрихованной области происходит увеличение как прочности, так и твердости одновременно со снижением толщины межкарбидных слоев.

Очевидно, что повышение прочности и твердости при сохранении вязкости твердого сплава, т.е. сдвиг максимума зависимостей прочность — состав влево, возможно лишь в том случае, если удается сохранить релаксационную способность связки при уменьшении толщины межкарбидных слоев.

Согласно [5] высокая пластичность металлов с плотноупакованными структурами связана с большим числом структурных состояний, потенциально возможных в кристалле, легко перестраивающихся друг в друга в локальных зонах, что проявляется в легком зарождении и большой подвижности дефектов как элементов другой структуры в исходной решетке.

Другими словами, зарождение пластического сдвига есть локальный кинетический структурный переход, который может происходить только в локальной зоне кристалла за счет производства энтропии. Последующее пластическое течение является сугубо релаксационным процессом, стремящимся равномерно распределить локальное возбуждение по всему кристаллу и приводящим к сильной фрагментации материала. Такой характер деформации следует ожидать в любых твердых телах, однако в материалах с высокой стабильностью кристаллической структуры его наблюдение затрудняется кристаллографическим характером скольжения, а возникновение фрагментации кристаллов со стабильной структурой возможно только при больших степенях деформации [6]. Как следует из теоретического рассмотрения [5], в кристалле, деформируемом вблизи точки структурного фазового перехода, можно ожидать появления фрагментированной структуры, что вызвано образованием поворотов микрообластей с самого начала деформирования. Действительно, если в композит типа твердого сплава между недеформируемыми карбидными частицами поместить прослойки вещества, обладающего структурным фазовым переходом, то при деформации такого композиционного материала обеспечивается не только состояние всестороннего сжатия прослойки, но и ее сдвиговая деформация за счет поворота отдельных зерен карбида [7].

Такой эксперимент был проведен со спеченной композицией, в которой роль твердых недеформируемых частиц играли частицы карбида титана размером 5—10 мкм, находящиеся в интерметаллическом соединении TiNi, обладающем термоупругим мартенситным превращением. Деформацию системы осуществляли вблизи критической температуры мартенситного превращения $M_S (T \sim M_S)$ и гораздо выше ее $(T \gg M_s)$.

В том случае, когда связующая фаза находилась в стабильном состоянии, деформация ее осуществлялась дислокационным скольжением по основным плоскостям сдвига, преимущественно (110). При этом предел текучести обратно пропорционален расстоянию между карбидами и в тонких слоях связки в сплавах с высоким содержанием

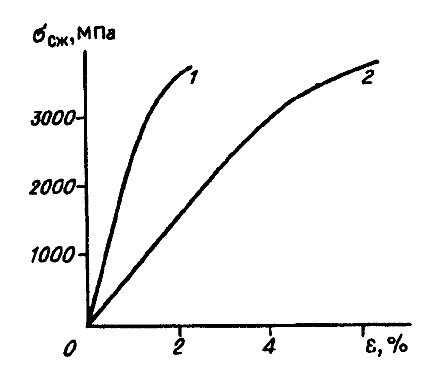


Рис. 27.2. Типичные кривые нагружения при сжатии сплавов в стабильном (*1*) и структурно-неустойчивом (*2*) состояниях.

твердой фазы не достигался вплоть до разрушения либо оказывался слишком высок, чтобы успевала пройти достаточная релаксация напряжений. За пределом упругости такого композита появлялись трещины по границам карбид — карбид, карбид — связка, трещин в карбидах практически не было. Разрушение катастрофически хрупкое. Предельная пластическая деформация композитов с TiNi в стабильном аустенитном состоянии низка и составила менее 2 %. Сплавы с TiNi в области превращений имеют в 2—3 раза бо́льшую предельную деформацию до разрушения, чем сплавы со связкой в аустенитном состоянии (рис. 27.2). Аналогичным образом возросла и энергия разрушения, характеризуемая площадью под кривой $\sigma - \varepsilon$.

Исследования процессов деформации и разрушения сплавов TiC — TiNi вблизи температуры структурного перехода показали, что деформация никелида титана в процессе потери его решеткой сдвиговой устойчивости сопровождается значительными изменениями структурного состояния. Уже в исходных недеформированных образцах композита TiC — TiNi структура никелида титана весьма неоднородна. Наличие на светлопольных электронно-микроскопических изображениях контраста в виде ряби свидетельствует о том, что никелид титана находится в предпереходном состоянии. Это структура типа ближнего порядка смещений [8].

В процессе нагружения исследованных композитов наблюдаются превращения в TiNi. Характер их весьма разнообразен, что обусловлено сильно неоднородным напряженным состоянием связки в такого рода композиционном материале. Закономерности изменения структуры следующие. При нагружении еще в области упругого поведения композита микроструктура никелида титана меняется от дисперсной доменной до структуры с полосчатым контрастом, присущей для промежуточных структур сдвига. На электронограммах образуются диффузные уплотнения, а затем экстрарефлексы как в соразмерных, так и в несоразмерных положениях с разным параметром несоразмерности в разных направлениях обратной решетки. Это говорит о том, что возникло несколько вариантов предмартенситных доменов с различной реальной структурой в каждом домене.

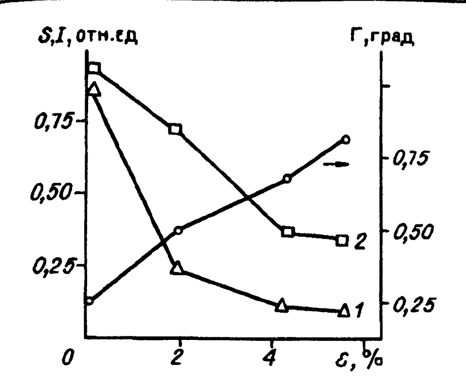


Рис. 27.3. Зависимость пиковой (*1*), интегральной (*2*) интенсивностей и ширины линии (110) — В2 от деформации.

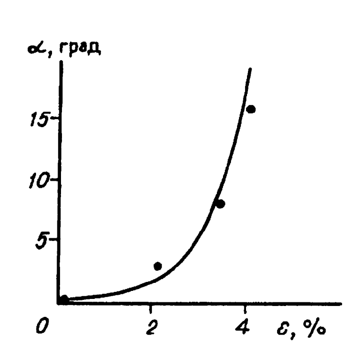


Рис. 27.4. Зависимость угла разориентировки кристаллитов связующей фазы от деформации.

Наблюдаемый характер превращения TiNi вызван очень сложным напряженным состоянием, складывающимся вокруг твердых частиц в процессе нагружения композита. В условиях высоких градиентов напряжений, происходящих в матрице, направления смещений атомов в микрообластях, обусловливающие локальные потери устойчивости В2-структуры, определяются напряженными условиями, сложившимися в данный момент нагружения в данном микрообъеме связки. От этих условий зависит и ориентация вновь образующихся мартенситных доменов. Такой характер превращений в никелиде титана приводит к одновременному уменьшению пиковой и интегральной интенсивностей линий В2-фазы на рентгеновских дифрактограммах, однако не сопровождается ростом или появлением новых мартенситных пиков (рис. 27.3). Отмечается лишь размытие самых интенсивных линий моноклинного никелида титана в однодиффузное отражение, что типично при образовании мелкодисперсной структуры деформации.

При деформации за пределом упругости композита в областях связки, которые находятся в наиболее напряженных условиях, формируется дисперсная структура, состоящая из разориентированных фрагментов В2-фазы и мартенситных доменов, причем степень разориентации экспоненциально увеличивается с ростом деформации (рис. 27.4). Как показывают данные просвечивающей электронной микроскопии, происходит разворот отдельных зерен карбида тем больше, чем меньше их размер (рис. 27.5).

Электронограммы с участков вблизи зерен TiC имеют характерный кольцевой вид разного типа — в основном содержащие кольца точечных рефлексов и отдельные дуги, расположенные в одном азимутальном интервале широкого кольца (110) — В2 при наличии слабого диффузного фона (110) — В2. Широкое, весьма интенсивное кольцо на них, резко выделяющееся среди прочих, имеет ширину, соответствующую интервалу межплоскостных расстояний 0,240—0,201 нм. В эту область попадают наиболее сильные отражения моноклинной фазы

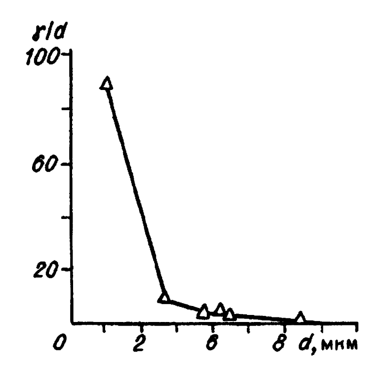


Рис. 27.5. Зависимость удельного угла разворота карбидных зерен от их размеров.

B19′ — (002), (111), (020) и самое сильное отражение кубической структуры (110) — B2. Кроме того, часто встречаются электронограммы, представляющие собой кольца точечных рефлексов, среди которых есть отражения B2-структуры и мартенсита на фоне диффузного кольца (110)—B2. Отражения второго порядка слабо различимы. При больших степенях деформации композита в отдельных областях связки (преимущественно около границ карбидов и в тонких межкарбидных слоях) наблюдаются участки почти однородной интенсивности. Они дают сплошные диффузные кольца (110) — B2 на электронограммах, иногда содержащие дуги в основных азимутальных направлениях. Такой характер дифракции соответствует квазиаморфному веществу. Мартенситная структура в виде пластин, частично присутствовавшая в исходном состоянии, полностью исчезает.

Итак, в процессе деформации в связующей фазе твердого сплава TiC — TiNi реализуется схема превращения B2 ⇒ B2 + + B19′ ⇒ B2 + "квазиаморфное состояние" с образованием мелкокристаллической, сильно разориентированной структуры с характерным размером кристаллитов менее 100 Å. Данная структура обладает высокой пластичностью и упрочнением и обусловливает эффективную передачу внешней нагрузки на упрочнитель, вызывая при этом даже в типично хрупких частицах карбида титана дислокационное скольжение. Последующее повышение нагрузки приводит к множественному растрескиванию пластически деформированных частиц TiC с сохранением сплошности материала и в конечном счете к высокому значению вязкости разрушения.

Никелид титана не единственный материал, в котором проявляются указанные закономерности при пластической деформации композита. В работе [9] установлено, что метастабильная аустенитная сталь типа стали Гадфильда может с успехом быть применена как связующая фаза подобного композита. В данном случае удается наблюдать такие явления и при динамическом типе нагружения, которое осуществлялось ударом шарового элемента, изготовленного из этого композита, о плиту из алюминиевого сплава со скоростью 700—2000 м/с [10].

При стабильном состоянии связующей фазы ударное нагружение приводит к разрушению шарового элемента, осколки которого остаются

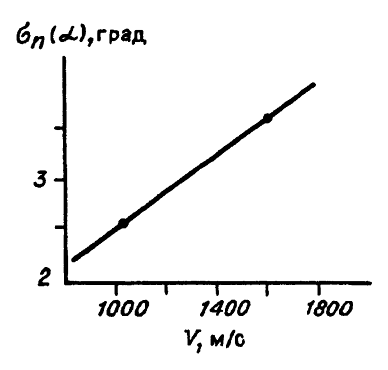


Рис. 27.6. Дисперсия угловой разориентировки "треков" в зависимости от скорости соударения.

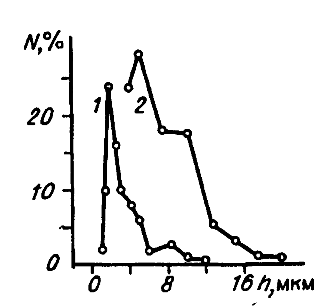


Рис. 27.7. Распределение расстояний между микротрещинами в "треках" для среднего размера карбидного зерна 1 мкм (*1*) и 2,2 мкм (*2*).

в преграде и частично выносятся из нее. Если матрица композита находится в метастабильном состоянии, то динамическое воздействие не вызывает нарушения сплошности материала ударника при равных скоростях соударения, меняется лишь форма метаемого элемента.

Результаты анализа микроструктуры образцов после динамического нагружения показали, что в материале со структурной неустойчивостью отмечается большое количество микротрещин, концентрирующихся в параллельные полосы, или "треки", пронизывающие весь объем материала либо расположенные вблизи поверхности метаемого элемента. Факт появления упорядоченных микротрещин в виде "треков" свидетельствует об особом состоянии структурно-неустойчивой связующей фазы. Более того, они образуются на самых ранних стадиях соударения, причем наблюдается угловая разориентировка "треков" по отношению к направлению удара, линейно увеличивающаяся с ростом скорости соударения (рис. 27.6). По-видимому, это связано с наличием в данном композите дисперсной карбидной фазы.

Действительно, построенные распределения карбидов по размерам и расстояниям между образовавшимися трещинами $N(h)$ (рис. 27.7) показали, что существует регулярность максимумов в распределении расстояний между микротрещинами и падение их интенсивности. Если для $N(d)$ отмечен максимум при $d = 1$ мкм, то на зависимости $N(h)$ их, по крайней мере, три — при $h = 2$, 4 и 8 мкм. Аналогичная зависимость $N(h)$ наблюдается и для материала с бóльшим размером зерна карбида — $d = 2{,}2$ мкм. Данную зависимость можно представить в следующем виде:

$$y = \sum_{i=1}^{n} A_i \exp\{-\alpha(x + \bar{d} \cdot 2^i)\}, \qquad (27.1)$$

где $\bar{d}$ — средний размер карбидных частиц (в нашем случае $d = 1$ или 2,2 мкм); A_i — функция, описывающая изменение интенсивности

максимумов в распределении расстояний между микротрещиными, которую можно представить так:

$$A_i = I_i(x + b_0)^2, \qquad (27.2)$$

здесь I_i — интенсивность максимума.

Интенсивность гармоники (27.2) в зависимости от b_0 может быть в положительной области аргумента убывающей или возрастающей: если интенсивность гармоник с ростом их номера убывает, то b_0 очень велико, в противном случае оно очень мало.

Как следует из экспериментально наблюдаемого распределения интенсивностей слагаемых уравнения (27.1), для неустойчивой связки имеет место относительно резкое убывание интенсивности с увеличением номера "гармоники", т.е. b_0 велико. В случае стабильного кристалла, когда материал разрушается при небольшом числе (возможно, одной) макротрещин, параметр b_0 мал.

Известно [11], что между напряжением и размером трещины существует зависимость

$$\sigma = \left(\frac{kEW}{C_{кр}}\right)^{1/2}, \qquad (27.3)$$

где k — коэффициент; E — модуль упругости композита; W — энергия, которая находится из выражения

$$W = \gamma + W_{пл}, \qquad (27.4)$$

γ — поверхностная энергия; $W_{пл}$ — работа пластической деформации при распространении трещин. При этом предел текучести материала определяет критическую трещину, меньше которой материал будет только пластически деформироваться. Следовательно, можно предполагать, что именно данную величину и определяет параметр b_0 в формуле (27.3): чем больше $C_{кр}$, тем меньше склонность материала к хрупкому разрушению. Последнее подтверждается также тем фактом, что предел текучести для структурно-неустойчивого состояния существенно ниже ввиду низких значений напряжений мартенситного сдвига, что обеспечивает меньшую жесткость всего композита.

Из (27.3) можно оценить $C_{кр}$ для наших материалов, для чего нужно определить $W_{пл}$. Согласно [12], $W_{пл} = 2RU$, где U — работа пластической деформации связки в единице объема, R — ширина зоны, охваченной пластической деформацией с одной стороны трещины, получаемая из экспериментальных кривых "напряжение — деформация" для связки. Можно считать, что $R = 1/2 \cdot \bar{l}$, где $\bar{l}$ — среднее свободное расстояние между карбидными зернами. В нашем случае для твердых сплавов со средним размером карбидного зерна 1 и 2,2 мкм $\bar{l}$ равно 0,75 и 1,5 мкм соответственно.

Подстановка этих значений в выражение (27.3) показывает, что размер критической трещины для неустойчивой связующей фазы сос-

тавляет 40—50 и 80—90 мкм для $\bar{l}$ = 0,75 и 1,5 мкм соответственно. В случае стабильного состояния матрицы $C_{кр}$ соответственно равна 15—20 и 20—25 мкм.

Таким образом, в случае стабильного кристалла размер $C_{кр}$ меньше образующихся в композите трещин, поэтому в материале наблюдаются только отдельные локальные трещины размером более 300 мкм. При нестабильном состоянии размер $C_{кр}$ заметно больше трещин, формирующихся при нагружении композита. Отсюда имеющиеся концентраторы напряжений в композите приводят только к образованию множественных микротрещин за счет бо́льшей пластичности связующей фазы.

Как уже отмечалось, микроструктура, содержащая множественные микротрещины, формируется на начальном этапе нагружения, а затем следует разрушение композита. Сами по себе микротрещины служат препятствием для макротрещин, поэтому микроструктуру, содержащую множественные микротрещины, сформировавшуюся в процессе нагружения материала, можно рассматривать как третью фазу композиционного материала наряду с карбидными частицами и связкой.

Указанные особенности поведения композитов с демпфирующими структурами могут реализовываться только в условиях достаточного инициирования фазового перехода. Обязательным условием эффективного использования подобных материалов является разработка методов их получения. Кроме обычных методов порошковой металлургии сюда могут быть отнесены методы неизотермического спекания порошковых смесей, в результате чего удается существенно уменьшить средний размер карбидного зерна.

Авторами работы [13] установлено, что введение в схе́му горячего прессования сдвигового компонента позволяет существенно интенсифицировать процесс получения композита и, кроме того, значительно измельчить карбидное зерно. Аналогичный эффект достигнут при использовании метода горячей экструзии [14] спеченных заготовок. Подобные технологические приемы дают возможность существенно поднять механические характеристики сплавов, что очень важно при их практическом использовании. В частности, происходит смена строения композита от каркасного к матричному, когда каждое карбидное зерно окружено связующей фазой. Такая структура позволяет получать максимальные значения прочности и вязкости композита при одновременном высоком значении его твердости [7].

27.2. Влияние процессов порошковой металлургии на тонкую структуру и фазовый состав композиционного материала TiC — NiTi

В области структурообразования и физики прочности порошковых тел получил дальнейшее развитие и был практически реализован принцип повышения прочности и вязкости разрушения поликристаллических веществ с увеличением дисперсности и фрагментарности их струк-

туры. Модифицированные методы изготовления позволяют при соответствующих мелкодисперсных и чистых исходных веществах достигать среднего размера зерна менее 1 мкм, что существенно сказывается на износостойкости материала.

В результате расширения технологических возможностей процессов производства твердых сплавов, развития методов порошковой металлургии и т.п. создана новая группа твердых сплавов на основе тугоплавких соединений титана, получивших название безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС).

Сплавы разработанных марок обладают специфическими свойствами, что дает возможность в определенных условиях эффективно заменять ими дефицитные вольфрамокобальтовые твердые сплавы, но полноценной замены сплавам группы ВК еще не создано, поскольку современные БВТС не обладают высокими свойствами. Причем такой важный параметр, как коэффициент интенсивности напряжений, при разрушении K_{1c} в лучшем случае не превышает 10 МПа · м$^{1/2}$ [15]. Как показывает ряд исследований [16—17], увеличение K_{1c} в твердом сплаве возможно более эффективно при использовании качественно новой связующей фазы NiTi. Это обусловлено тем, что интерметаллид TiNi и сплавы на его основе отличаются уникальным комплексом физических свойств, сделавших их наиболее перспективными для применения и уже используемыми в технике и медицине. Они обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью.

Выбор карбида титана обусловлен следующим. Карбид титана — основа большинства современных безвольфрамовых твердых сплавов. Создание сплава на основе TiC дает в дальнейшем возможность применения достижений в совершенствовании карбидной фазы с целью увеличения ее пластичности. Это особенно важно при резании металлов, где сказывается "неподатливость" карбидного каркаса внешним воздействиям, что приводит к разрушению твердого сплава.

Более того, в работах [16, 18] показано, что K_{1c} и основные физико-механические свойства композиционного материала TiC — NiTi находятся на достаточно высоком уровне.

Известно, что для спекания твердого сплава с большим значением краевого угла смачивания служит разработанная, в частности в ИПМ АН Украины, технология горячего прессования либо изостатическое прессование. Однако вследствие значительной растворимости карбида титана в расплаве никелида титана происходит резкое огрубление структуры с образованием карбидного каркаса, а это, в свою очередь, значительно снижает механические характеристики. Кроме того, при режимах горячего прессования для данной системы наблюдается интенсивное перераспределение атомов с выделением хрупкой фазы Ni_3Ti, что также охрупчивает композит [16].

В производстве твердых сплавов размол карбидов переходных металлов, в частности карбида титана, не играет такой существенной роли, как размол карбида вольфрама [19]. Тем не менее исследование поведения карбидов при размоле дает ценную информацию о характере

Таблица 27.1. Структурные характеристики образцов карбида титана, полученных карботермическим методом и реакционным спеканием

Номер образца	$C_{связ}$	$C_{своб}$	O_{Σ}	N_{Σ}	$S_{уд}\cdot10^3$, $м^2/кг$	Способ получения TiC	a, нм	$\sqrt{\varepsilon_n^2}$	L_n, нм	$B(420)\cdot10^3$, рад
	мас. %									
1	18,36	0,87	0,06	—	0,12	Карботермический	0,4319	0,1	700	8
2	18,5	0,2	—	—	0,195	»	0,4320	0,1	700	8
3	15,6	0,08	—	—	0,492	»	0,4317	—	—	9
4	18,9	0,46	0,5	0,3	1,08	»	0,4321	0,1	700	9
5	19,6	0,3	0,34	0,05	—	Реакционноспеченный	0,4328	0,24	70—90	11
6	18,2	—	0,6	—	—	»	0,4326	0,2	120—150	13
7	17,0	—	0,58	0,05	—	»	0,4320	0,1	200—240	13
8	16,8	—	0,5	—	—	»	0,318	0,1	300	14

структурных превращений в них под действием деформации, и эти данные могут быть полезны при прогнозировании их поведения во время работы твердосплавных изделий.

Цель исследования — определение методами рентгеновского анализа параметра элементарной ячейки a элементов субструктуры $\sqrt{\varepsilon_n^2}$, L_n в карбидах титана, полученных карботермическим методом и методом реакционного спекания, а также в процессе размола. Дополнительно изучены тонкая структура и фазовый состав композиционного материала TiC — NiTi после горячего прессования с индукционным нагревом и прямым пропусканием тока, жидкофазного спекания и горячего изостатического обжатия спеченной заготовки.

Все структурные характеристики получены по известным методикам [20—23]. Содержание кислорода и азота определяли газохроматографическим методом [24].

Структурные характеристики a, $\sqrt{\varepsilon_n^2}$, L_n, содержание связанного ($C_{связ}$) и свободного ($C_{своб}$) углерода, кислорода O_{Σ} и азота N_{Σ}, удельная поверхность карбидов $S_{уд}$ приведены в табл. 27.1. Параметр элементарной ячейки a для всех трех типов карбидов колеблется в пределах 0,4318—0,4328 нм. Определить влияние способа получения порошка на параметр a не удается, вероятно, из-за невозможности получения карбида строго стехиометрического состава.

Вследствие малых различий в ширинах пиков эталона и образцов, особенно для реакционноспеченных, численные значения микроискаженности $\sqrt{\varepsilon_n^2}$ и размеров блоков L_n можно рассматривать только как качественные характеристики субструктуры карбидов. Преобладание больших значений $\sqrt{\varepsilon_n^2}$ и меньших размеров L_n у образцов № 1—3 предполагает более развитую субструктуру у карботермических порошков по сравнению с реакционноспеченными. Реакционноспеченные порошки характеризуются более высокими интенсивностями и меньшими значениями ширины дифракционных пиков, что свидетельствует о

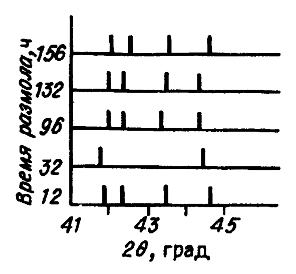


Рис. 27.8. Фрагменты штрихрентгенограмм шихты композиционного материала TiC — NiTi в зависимости от времени совместного размола.

высокой степени кристаллического совершенства этих порошков и затрудняет определение в них субструктуры.

Отклонение от стехиометрии в карбиде титана приводит к уменьшению микроискаженности, а размер блоков увеличивается. Таким образом, карбид титана нестехиометрического состава характеризуется большой пластичностью. Изменение способности карбида титана к микропластической деформации в области гомогенности определяется структурными факторами и особенностями их электронного строения, которые оказывают противоположное влияние на подвижность дислокаций. Уменьшение микроискажений при изменении соотношения C/Ti до 0,8 указывает на превалирующее влияние структурного фактора; при атомном соотношении менее 0,8 влияние этих факторов выравнивается и уровень $\sqrt{\varepsilon_n^2}$ остается неизменным.

По общей концентрации кислорода и азота карботермические порошки характеризуются более высокими значениями.

Размол порошков TiC и NiTi осуществляли в шаровой мельнице объемом $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ м^3, время размола изменяли от 12 до 156 ч.

Сопоставление штрихрентгенограмм образцов с различным временем размола показывает, что начиная с 6 ч появляются отражения от линий и (202) Ni_3Ti, которых не было в исходной шихте. Отражение от линии (111) Ni также присутствует (рис. 27.8).

До 24 ч размола снижается интенсивность линии (110) NiTi, а также линии (202) Ni_3Ti; интенсивность линии (111) Ni увеличивается. Начиная с 36 и до 84 ч увеличивается интенсивность линии (111) Ni, а других отражений от связующей фазы не имеется, причем максимум интенсивности соответствует 60 ч размола. После 96 ч размола на рентгенограммах появляются отражения (110) NiTi, (004) и (202) Ni_3Ti, а также остается отражение линии (111) Ni. Причем с увеличением часов размола снижается интенсивность всех линий, а ширина их увеличивается.

Таким образом, под действием деформации при размоле происходит существенное изменение фазового состава порошков никелида титана вследствие активности титана, активизирующего смесь TiC—NiTi в процессе размола. Увеличение времени размола до 156 ч приводит к возрастанию дефектности из-за дробления блоков мозаичности структуры, возрастания микродеформаций, а также увеличения концентрации дефектов упаковки.

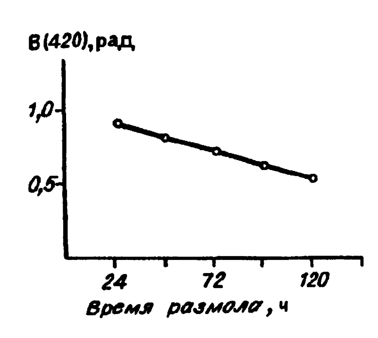


Рис. 27.9. Зависимость интегральной ширины линии B (420) от времени размола.

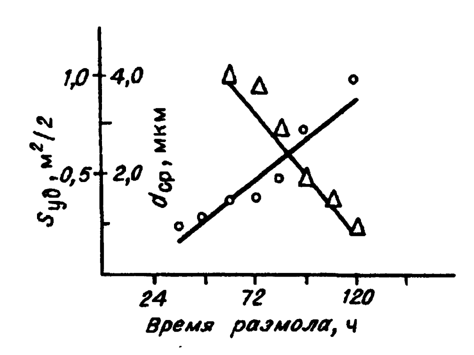


Рис. 27.10. Зависимость удельной поверхности порошковой смеси и среднего размера порошка от времени размола.

Исследование отражений карбида титана после размола в шаровой мельнице по изменению интегральной ширины рентгеновской линии (420) свидетельствует о снижении ее у карбида. Такое аномальное поведение карбида титана связано с фазовым изменением смеси при размоле (рис. 27.9).

Исследование тонкой структуры показывает, что наблюдаемое в результате размола уширение линий TiC обусловлено малыми размерами областей когерентного рассеяния и микронапряжений в кристаллической решетке, которые изменялись в зависимости от длительности размола.

Зависимость удельной поверхности порошковой смеси и среднего размера порошка изменяется аналогично другим сплавам, т.е. удельная поверхность возрастает, а средний размер порошков уменьшается (рис. 27.10).

Появление при размоле отражения (111) NiTi и исчезновение отражений NiTi и Ni_3Ti можно объяснить насыщением в процессе размола дефектной по углероду кристаллической решетки карбида титана, которая насыщается атомами титана в процессе размола, получая их от интерметаллида NiTi. Об этом свидетельствует увеличение параметра решетки карбида титана в процессе размола до продолжительности размола 72 ч, затем параметр решетки TiC снижается и при 96 ч размола уже появляются NiTi и Ni_3Ti в связующей фазе.

При определении коэффициента усадки образцов, спеченных при 1673 K в течение 3,6 кс, обнаружено (рис. 27.11), что наибольший $K_у$ у образцов с 72 ч совместного размола смеси. У образцов с 96 ч размола и далее $K_у$ резко снижается.

Для спекания использовали смеси, приготовленные в шаровой мельнице. Из порошков получены образцы с содержанием связующей фазы 20—30 мас. %. Горячее прессование с индукционным нагревом проводили в графитовой пресс-форме, а горячее прессование пропусканием тока — в керамической. Жидкофазное спекание осуществляли в вакуумной печи с давлением 10^{-4} торр. Горячее изостатическое

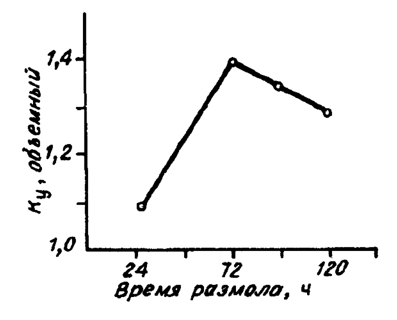


Рис. 27.11. Зависимость объемного коэффициента усадки от времени размола.

обжатие прессовок проводили с давлением 1 кбар. Полученные образцы подвергали рентгеноструктурным и металлографическим исследованиям.

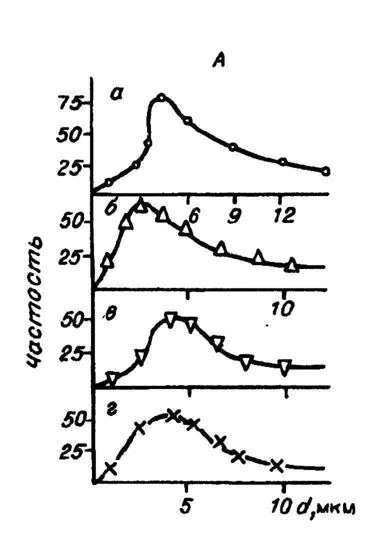
Результаты металлографических исследований образцов показали, что при индукционном нагреве образуется характерный карбидный каркас. Карбидные зерна распределены неравномерно. Отмечаются скопления как карбидов, так и связки. В местах контакта зерен без прослойки связующей фазы видны поры.

В том случае, когда при горячем прессовании использовали прямое пропускание тока, формировалась совершенно иная структура: карбиды более однородны по размерам и довольно равномерно распределены в матрице. Практически все карбиды окружены связующей фазой.

После жидкофазного спекания в вакуумной печи структура композиционного материала имеет равномерное распределение в матрице. Наблюдаются поры. В результате обжатия в газостате поры сжимаются и, смыкаясь, вытягиваются в продолговатые галтели. Равномерность распределения карбидов при этом не нарушается.

По металлографическим данным в соответствии с методикой, разработанной в [25], рассчитаны средние размеры карбидного зерна (d). Расчет проводился по прямым измерениям карбидного зерна. Получено распределение карбидных зерен по размерам (рис. 27.12, *А*). Видно, что горячее прессование прямым пропусканием тока позволяет получить материал с более мелким зерном. При этом средний размер карбида равен 4,03 мкм в случае спекания прямым пропусканием тока, 8,26 мкм — при индукционном нагреве пресс-формы, 7,12 мкм — при спекании в вакуумной печи и столько же после горячего изостатического обжатия прессовок.

На рис. 27.12, *Б* представлены рентгенограммы, снятые с образцов. В случае прессования с прямым пропусканием тока фазовый состав TiC + NiTi + Ni_3Ti, в то время как в других прессовках NiTi отсутствует. Наблюдаются пики, принадлежащие фазе Ni_3Ti, которые смещены относительно стехиометрического состава. Расчет параметров решетки фазы Ni_3Ti показывает, что a = 0,5027 нм, c = 0,8203 нм. Параметры решетки стехиометрической фазы Ni_3Ti составляют a = 0,5093 нм, c = 0,8276 нм. Таким образом, спекание прямым пропусканием тока способствует образованию смеси трех фаз.



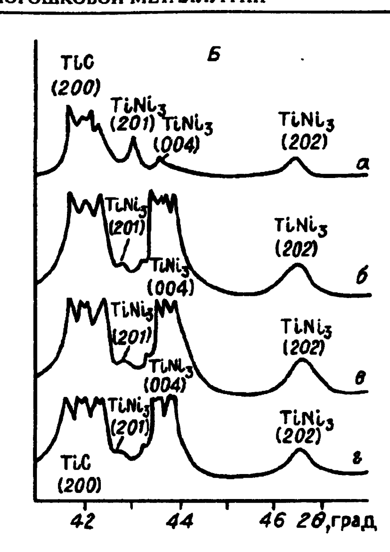


Рис. 27.12. Кривые распределения карбидной фазы образцов спеченных сплавов (*А*) и фрагменты рентгенограмм, снятых с образцов спеченных сплавов (*Б*).

а — горячее прессование с прямым пропусканием тока; *б* — горячее прессование с индукционным спеканием; *в* — жидкофазное спекание; *г* — горячее изостатическое прессование.

По полученным рентгенограммам определяли параметры кубической решетки карбида титана в спеченном образце и интегральную ширину рентгеновской линии В (420) карбида титана с целью прогнозирования их поведения во время работы твердосплавных изделий. Поскольку известно [26], что отклонение от стехиометрии в карбиде титана влияет на характер деформации композиционного материала, важным является значение этих характеристик материалов.

В композитах первой партии параметр кубической решетки карбида титана составлял a = 0,4322 нм, а интегральная ширина рентгеновской линии В (420) 0,012 рад, в композитах второй партии соответственно 0,4313 нм и 0,021 рад. Таким образом, с уменьшением содержания углерода увеличивается интегральная ширина линии, что связано с методом горячего прессования композиционного материала. То есть при горячем прессовании прямым пропусканием тока образующийся при спекании карбид нестехиометрического состава характеризуется повышением пластичности.

Итак, результаты испытаний свидетельствуют о преимуществах горячего прессования с прямым пропусканием тока, которое является прогрессивным методом изготовления инструментального материала.

Циклические тепловые нагрузки, действующие на переднюю грань инструмента, нередко приводят к образованию на режущей кромке "гребневидных" трещин, которые развиваются и вызывают разрушение. Целесообразно оценить сопротивление термическому растрескиванию инструментального материала в связи с тепловыми свойствами инструмента.

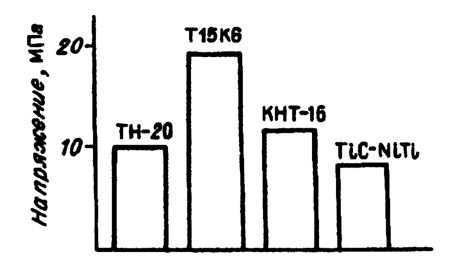


Рис. 27.13. Разрушающее напряжение растяжения адгезионного слоя: твердый сплав — сталь 35.

Результаты измерений показывают, что композиционный материал TiC—NiTi обладает бо́льшей удельной теплоемкостью и бо́льшим коэффициентом теплопроводности по сравнению со сплавом TiC — Ni. При температуре 570 К удельная теплоемкость C_p составляла 0,65 и 0,63 кДж/(кг · К), а коэффициент теплопроводности 16,6 и 11,3 Вт/(м · К) соответственно для композиционных материалов TiC—NiTi и TiC — Ni. То и другое способствует снижению термических напряжений. После спекания методом рентгеновской тензометрии уровень термических напряжений у сплава TiC — NiTi находится в пределах 270 ± 30 МПа, а у сплава TiC — Ni составляет 330 ± 25 МПа. Результаты испытаний на термостойкость свидетельствуют, что сплав TiC — Ni разрушается после восьми циклов, а сплав TiC—NiTi после 20 циклов нагревание — охлаждение не разрушался.

Решающая роль в оценке режущей способности принадлежит явлению адгезионного взаимодействия [27]. Как выяснилось из экспериментов, температура начала "схватывания" для сплавов КНТ16 и Т15К6 равна 1023 К, для ТН-20 — 1073, для TiC — NiTi — 1123 К. При 1273 К уже трудно однозначно говорить об адгезии, так как имеют место интенсивные диффузионные процессы.

Результаты опытов по оценке адгезии сплавов приведены на рис. 27.13. Разрушающее напряжение наибольшее у сплава Т15К6, а наименьшее у TiC — NiTi. Сплавы ТН-20 и КНТ-16 занимают промежуточные положения. Как следует из полученных данных, адгезионные процессы при резании сталей будут проходить с меньшей интенсивностью у сплава TiC — NiTi. Значит, наиболее стойкий к адгезии, по результатам теста, сплав TiC — NiTi, поскольку у него разрушающее напряжение наименьшее.

27.3. Формирование структуры при спекании и прочность композитов карбид титана — связка никель — хром

Связь параметров структуры (размер карбидного зерна, толщина межзеренных прослоек, связность, пористость) с прочностью композитов матричного типа наиболее подробно рассмотрена на примере вольфрамокобальтовых твердых сплавов [28]. Известны также результаты по закономерностям роста карбидного зерна при жидкофазном спекании систем карбид металла — металлическая матрица [29—31]. В этих работах обсуждаются механизмы роста карбидного зерна на

основе исследований влияния температуры и времени изотермической выдержки, природы карбида и металла матрицы. В работе [29] подробно изучены кинетика роста карбидного зерна, а также температурные зависимости констант скорости роста при жидкофазном спекании композиций, включающих кобальт и один из карбидов вольфрама, молибдена, титана, ванадия, тантала, гафния.

Установлено, что скорости роста карбидного зерна изменяются более чем на два порядка в зависимости от карбида. Различаются также энергии активации процесса роста, хотя и не так значительно. Кроме того, отмечаются различные формы карбидных частиц для карбидов разной природы. Например, зерна Mo_2C в Co-связке имеют округлую форму, а TaC — ограненную. Делается вывод о том, что в рассмотренных системах основным механизмом роста является процесс растворение — осаждение, контролируемый реакцией на поверхности раздела твердое тело — жидкость. Но на определенных стадиях роста этому механизму сопутствует другой, связанный с перемещением смежных границ раздела соприкасающихся карбидных частиц. Аналогичный вывод о механизме роста карбидного зерна сделан авторами статьи [30] на системе карбид титана — никель.

Цель данной работы — исследование роста зерна карбида титана при жидкофазном спекании с металлической связкой никель — хром и влияния этого процесса на прочность спеченного композита.

Образцы для исследования микроструктуры и физико-механических свойств готовили по традиционной твердосплавной технологии. Количественную металлографию и фотографирование металлографических шлифов производили на микроскопах МИМ-10 и Неофот-32, определение прочности на изгиб — на испытательной машине Jnstron, твердости — на приборе ТР-5006-02. Остаточную пористость определяли методом гидростатического взвешивания.

Характерные структуры спеченных композитов представлены на фото 27.1 (см. вклейку); изменение во времени среднего размера карбидного зерна — на рис. 27.14, *а*; зависимости среднего размера зерна от температуры спекания и от весового содержания карбида титана в композите — на рис. 27.15 и 27.16 соответственно. Как и следовало ожидать, средний размер карбидного зерна растет со временем спекания, причем чем больше содержание карбида титана в композите, тем больше $\bar{d}$ для любого времени спекания в выбранном временном интервале.

Для всех исследованных сплавов размер зерна растет с увеличением температуры, однако скорость роста сильно зависит от состава (см. рис. 27.15). Для малого содержания карбида скорость роста $\bar{d}$ с повышением температуры (наклон прямых на рис. 27.15) незначительна, но резко увеличивается при 71,1 % и особенно при 80,1 % содержания карбида. При малой температуре спекания (1300 °C) $\bar{d}$ практически не зависит от объемной доли C. При увеличении температуры спекания до 1400 и далее до 1450 °C появляется сильная зависимость $\bar{d}$ от C, причем она (крутизна кривых) увеличивается с повышением температуры спекания. Зависимость среднего размера зерна от темпе-

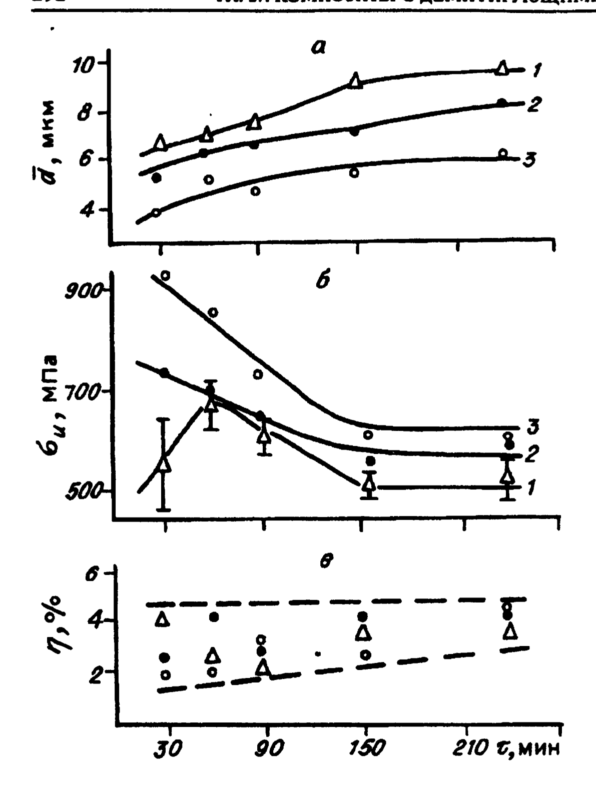


Рис. 27.14. Зависимость среднего размера карбидного зерна (*а*), прочности на изгиб (*б*) и остаточной пористости (*в*) от времени спекания.

Температура спекания 1400 °С; объемное содержание карбида титана, %: *1* — 80,1; *2* — 71,1; *3* — 62,2.

ратуры имеет вид прямых, что можно объяснить незначительным изменением пористости в рассматриваемом интервале температур. Таким образом, основываясь на результатах, представленных на рис. 27.14—27.16, можно сделать вывод, что объемная доля карбида является очень существенным параметром, влияющим на размер карбидного зерна. Для объяснения природы такой зависимости рассмотрим микроструктуру спеченных материалов.

Из сравнения микрофотографий (фото 27.1) можно видеть, что наиболее равномерное распределение карбида титана в металлической связке получается при содержании карбида 62,1 %. При меньшем содержании карбида для структуры характерны свободные от карбида области связки. При минимальном содержании карбида 29,1 % (фото 27.1, *а*) карбидные зерна и конгломераты зерен образуют матричную структуру, причем объемная доля связки вдвое превышает таковую карбида. Число сросшихся карбидных зерен невелико, процесс коалесценции начался, но из-за низкой температуры развился незначительно. Изложенное можно полностью отнести к структуре материала с 52,2 % TiC, которая отличается от предыдущей только значительно меньшим числом областей связки, свободных от карбида (фото 27.1, *б*).

При 71,1 % TiC появляются многочисленные изолированные области связки различного размера и начинает формироваться "каркас-

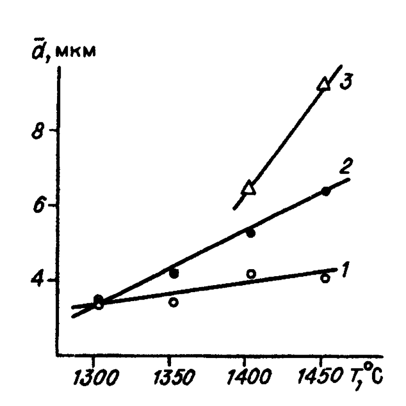


Рис. 27.15. Зависимость среднего размера карбидного зерна от температуры спекания.

Время спекания 30 мин; объемное содержание карбида титана, %: *1* — 62,1; *2* — 71,1; *3* — 80,1.

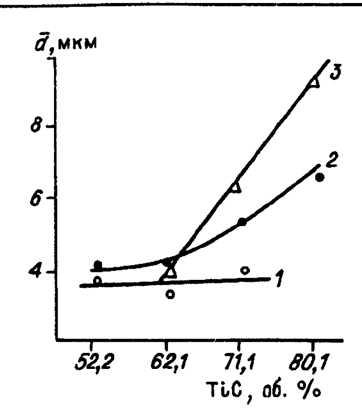


Рис. 27.16. Зависимость среднего размера карбидного зерна от содержания карбида.

Время спекания 30 мин, температура спекания, °С: *1* — 1300; *2* — 1400; *3* — 1450.

ная“ структура карбида путем срастания смежных зерен. При низкой температуре и малом времени спекания процесс срастания зерен только начался, многие зерна соединены между собой тонкими перемычками, кое-где сохранились границы соприкасающихся зерен. Плоскость шлифа пересекает множество мелких островков связки внутри карбидных зерен. Эти островки, по-видимому, образовались как следствие “захвата“ связки в стыках при срастании трех и более карбидных зерен. При увеличении температуры спекания происходит укрепление структуры, причем увеличивается размер не только карбидных зерен, но и включений связки.

Результаты анализа микроструктуры (фото 27.1) в совокупности с данными рис. 27.14—27.16 позволяют сделать предположение о механизме роста карбидного зерна при спекании порошковых композитов карбид титана — связка никель — хром. Можно утверждать, что при объемной доле карбида 62,1 % и ниже преобладает рост по механизму “растворение—осаждение“. При таких содержаниях карбида непосредственный контакт карбидных зерен и их срастание происходят редко. Даже при 1450 °С, когда сросшиеся зерна уже не редкость, они, как правило, соединены только узкими перемычками и не воспринимаются как одно зерно.

При больших объемных долях карбида (71,1 и 80,1 %), вероятно, уже в самом начале спекания возникает контакт одновременно многих зерен. Точки контакта превращаются в площадки, быстро увеличивающиеся по размерам. Происходит либо оттеснение связки растущими зернами карбида, либо захват ее в стыках и образование изолированных включений внутри колонии сросшихся зерен. Увеличение размера карбидного зерна и образование каркасной структуры ухудшает прочностные свойства композита (см. рис. 27.14 и фото 27.1). Немонотон-

ную зависимость прочности на изгиб от времени спекания для композита с 80,1 % TiC (рис. 27.14, *б*, кривая *1*) можно объяснить двумя одновременно протекающими при изотермической выдержке процессами. Первый из них — уплотнение (а значит, упрочнение) брикета при жидкофазном спекании (значения остаточной пористости при 30 мин 2,68 %, при 90 мин — 2,12 %), второй — рост карбидного зерна и формирование каркасной структуры, приводящие к понижению прочности.

* * *

На основе проведенного комплекса исследований по формированию свойств композита со структурно-неустойчивой связкой выделим ряд основных моментов:

— за счет соответствующей разницы коэффициентов термического расширения в материале формируются высокие (до 800—1000 МПа) внутренние напряжения сжатия, т.е. карбидные частицы находятся под высоким гидростатическим давлением;

— неоднородный характер деформации связующей фазы, способной к изменению структуры под действием внешнего напряжения, вызывает ее превращение, но превращение до различных степеней вслед за степенью деформации, причем чем сильнее неоднородность напряженного состояния и чем больше пластичность материала связки вследствие превращения, тем сильнее будет обеспечена дисперсность структуры связующей фазы;

— совместное действие превращения и стесненности деформации вызывает существенное повышение напряжения мартенситного сдвига в процессе деформации всего композита, т.е. упрочнение материала связки.

Указанные три фактора являются определяющими в природе формирования свойств композитов с высоким содержанием твердой фазы. По аналогии с необходимым и достаточным условиями пластичности поликристаллического материала можно сформулировать необходимое и достаточное условия пластичности и вязкости композита: необходимое условие — связка должна обеспечивать формоизменение в любом малом объеме материала, и достаточное — чтобы она обладала высокой способностью к упрочнению в условиях сжимающих внутренних напряжений под действием внешней деформации. Невыполнение любого из этих двух условий не позволяет получить вязкий и прочный композит.

Физический смысл применения структурно-неустойчивых связок в композитах состоит в понижении масштаба структурного уровня пластической деформации за счет формирования в процессе неоднородного нагружения микрокристаллической структуры связующей фазы. При нагружении образуется особая структура микротрещин, обеспечивающая дополнительный канал диссипации внешней энергии и, как следствие, повышение вязкости материала. При этом выполняются закономерности в иерархии структурных уровней — пластическое формоизменение в связующей фазе на низком структурном уровне сопровождается поворотом частиц (в нашем случае карбидов) на более высоком уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 14

1. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. — 255 с.
2. Васидзу К. Вариационные методы в теории упругости и пластичности. — М.: Мир, 1987. — 542 с.
3. Коларов Д., Балтов А., Бончева Н. Механика пластических сред. — М.: Мир, 1979. — 302 с.
4. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. — М.: Наука, 1988. — 712 с.
5. Писаренко Г.С., Можаровский Н.С. Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести: Справочное пособие. — Киев: Наук. думка, 1981. — 294 с.
6. Снитко Н.К. О теории прочности металлов с учетом структуры // ЖТФ. — 1948. — Вып. 6. — С. 863—874.
7. Batdorf S.B., Budiansky B. A mathematical theory of plasticity based of the concept of slip // NASA, Technical Note. — 1949. — № 1871.
8. Койтер В.Т. Соотношения между напряжениями и деформациями, вариационные теоремы и теорема единственности для упругопластических материалов с сингулярной поверхностью текучести // Механика: Сб. переводов. — 1960. — № 2. — С. 117—121.
9. Yoshimura Y. Comment on the slip theory of Batdorf and Budiansky // Bull JSME.. — 1958. — Vol. 1, № 2. — P. 109—113.
10. Рогозин И.Д. О теории скольжения // Динамика сплошной среды. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1970. — Вып. 4. — С. 148—153.
11. Lin T.H. Physical theory of plasticity // Advances in Applied Mech. — 1971. — Vol. 11. — P. 255—311.
12. Русинко К.Н. Теория пластичности и неустановившейся ползучести. — Львов: Вища шк., 1981. — 148 с.
13. Малмейстер А.К. Основы теории локальности деформаций (обзор) // Механика полимеров. — 1965. — № 4. — С. 12.
14. Малмейстер А.К. Упругость и неупругость бетона. — Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1957.
15. Вакуленко А.А. Связь микро- и макросвойств в упругопластических средах // Итоги науки и техники. Механика деформируемого твердого тела. — М.: ВИНИТИ, 1991. — Т. 22. — С. 3—54.
16. Надаи А. Пластичность и разрушение твердых тел. — М.: Изд-во иностр. лит., 1954. — 647 с.
17. Григолюк Э.И., Шалашилин В.И. Проблемы нелинейного деформирования: Метод продолжения решения по параметру в нелинейных задачах механики твердого деформируемого тела. — М.: Наука, 1982. — 232 с.
18. Прагер В. Введение в механику сплошной среды. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 312 с.
19. Уилкинс М.Л. Расчет упругопластических течений // Вычислительные методы в гидродинамике / Под ред. Б. Олдера, С. Фернбаха, М. Ротенберга. — М.: Мир, 1967. — С. 212—263.
20. Шмид Е., Боас Б.. Пластичность кристаллов в особенности металлических. — М.: ГОНТИ, 1938. — 316 с.

21. Нох В.Ф. СЭЛ — совместный эйлерово-лагранжев метод для расчета нестационарных двумерных задач // Вычислительные методы в гидродинамике / Под ред. Б. Олдера, С. Фернбаха, М. Ротенберга. — М.: Мир, 1967. — С. 128—184.
22. Колдунов В.А. и др. Анализ напряженно-деформированного состояния оболочечных конструкций с учетом анизотропии на основании пространственной численной схемы расчета // XIII Всесоюз. конф. по теории пластин и оболочек. — Таллинн: изд-во ТПУ, 1983. — Ч. 3. — С. 55—60.
23. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
24. Johnson G.R. Dynamic Analysis of a Torsion Test Specimen Including Heat Conduction and Plastic Flow // J. Engin. Materials and Technology. — 1981. — Vol. 103, № 3. — P. 201—206.
25. Norris D.M., Reaugh J.E., Moran B., Quinones D.F. A Plastic Strain, Mean Stress Criterion for Ductile Fracture // Ibid. — 1978. — Vol. 100, № 3. — P. 279—286.
26. Корнеев А.И., Николаев А.П., Шиповский И.Е. Приложение метода конечных элементов к задачам соударения твердых деформируемых тел // Численные методы решения задач теории упругости и пластичности: Материалы 7-й Всесоюз. конф. Миасс, 1981. — Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1982. — С. 122—129.
27. Гриднева В.А., Немирович-Данченко М.М. Метод раздвоения точек сетки для численного расчета разрушения твердых тел. — Томск, 1983. — 12 с. — Деп. в ВИНИТИ 14.06.83, № 3258.
28. Гриднева В.А., Немирович-Данченко М.М. Численный расчет поведения материала образца с трещиной при одноосном растяжении // Механика деформируемого твердого тела. — Томск, 1985. — С. 59—63.
29. Кобаяси Т., Дэлли Д. Зависимость между скоростью трещины и коэффициентом интенсивности напряжений в полимерах с двойным лучепреломлением // Механика разрушения. Быстрое разрушение, остановка трещин. — М.: Мир, 1981. — С. 101—119.
30. Kobayashi A.S. Experimental techniques in fracture mechanics. Ch. 6. Monograph № 1. — Ames, Iowa: Society for Experimental Stress Analysis, Iowa State Press, 1973. — P. 126—145.
31. Kfouri A.P., Miller K.J. Crack separation energy rates in elastic-plastic fracture mechanics // Submitted to Proc. Inst. Mech. Eng. — L., 1976.
32. Rice J.R. Mechanics and Mechanisms of Crack Growth / Ed. M.J. May // Proc. April 1973 Conf. at Cambridge, England. — British Steel Corp. (Phys. Met. Centre Publ.), 1975. — P. 14.
33. Bilby B.A. Fracture // Fracture / Ed. D. M.R. Taplin ICF4. — University of Waterloo Press, Canada, 1977. — Vol. 1.
34. Немирович-Данченко М.М. Конечно-разностное синтезирование трещиноватых сред для задач геологии // Сопряженные задачи физической механики и экологии: Материалы Междунар. совещ.-семинара. — Томск, 1994. — С. 118—120.

К главе 15

1. Beeler J.R.Jr. The role of computer experiments in material research // Advanced in Materials Research. — 1970. — Vol. 4. — P. 295.
2. Плишкин Ю.М. Методы машинного моделирования в теории дефектов кристаллов // Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. — Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1980. — С. 77—99.
3. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. — М.: Мир, 1987.
4. Регель А.П., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. — М.: Наука, 1982.
5. Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. — М.: Наука, 1981.
6. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. — М.: Наука, 1985.
7. Валуев А.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю. Уравнения метода молекулярной динамики // Термодинамика необратимых процессов. — М.: Наука, 1987. — С. 11—17.

8. Hoover W.G., Ladd A.J.C., Moran B. High-strain-rate plastic flow studied via nonequilibrium molecular dynamics // Phys. Rev. Lett. — 1982. — Vol. 48, № 26. — P. 1818—1820.
9. Nose Shuichi. A Molecular dynamics method for simulations in canonical ensemble // Mol. Phys. — 1984. — Vol. 52, № 2. — P. 255—268.
10. Панин В.Е., Хон Ю.А., Наумов И.И. и др. Теория фаз в сплавах. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.
11. Dmitriev A.I., Psakhie S.G. Stochastical boundary conditions for computer simulation of materials under loading of different type // Proc. of the Second Sino-Russia Symp. on Advanced Materials and Processes. — Xian (China), 1994.
12. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом фазовые переходы. — М.: Мир, 1987. — 400 с.
13. Лыков С.В., Итин В.И., Месяц Г.А. и др. Эволюция волн напряжений, возбужденных в металлах импульсным электронным пучком // Докл. АН СССР. — 1990. — Т. 310, № 4. — С. 858—860.
14. Итин В.И., Кашинская И.С., Лыков С.В. и др. Механизм упрочнения сталей при циклическом воздействии низкоэнергетичным сильноточным электронным пучком // Письма в ЖТФ. — 1991. — Т. 17, № 5. — С. 89—92.
15. Псахье С.Г., Сараев Д.Ю., Коростелев С.Ю. О тонкой структуре фронта распространения возмущения при импульсном локальном разогреве в одномерной решетке // Там же. — 1994. — Т. 20, № 2. — С. 40—43.
16. Псахье С.Г., Панин В.Е., Чулков Е.В. Расчет энергии связи комплекса атом цинка — вакансия в алюминии с использованием теории псевдопотенциала // ФММ. — 1980. — Т. 50, № 3. — С. 620—622.
17. Псахье С.Г., Зольников К.П., Панин В.Е. Построение неравновесных диаграмм состояния *Т—n* типа и анализ на их основе температурной зависимости фазового состава // Изв. вузов. Физика. — 1985. — № 8. — С. 69—72.
18. Zolnikov K.P., Psakhie S.G., Panin V.E. Alloy phase diagrams using temperature, concentration and density as variables // J. Phys. (F). — 1986. — Vol. 16, № 8. — P. 1145—1152.
19. Zolnikov K.P., Psakhie S.G., Panin V.E. Partual structure factors of the melt in the long wafe limit. The calculation of the state diagram of the Li—Na system // Phys. Stat. Sol. (B). — 1986. — Vol. 134, № 2. — P. K115—K119.
20. Псахье С.Г., Дмитриев А.И. О влиянии точечных дефектов в проблеме устойчивости двумерных атомных решеток // Письма в ЖТФ. — 1994. — Т. 20, № 7. — С. 83—87.
21. Кантер Б.З., Никифоров А.И., Стенин С.И. Формирование двумерных упорядоченных фаз на поверхности Si (111) при напылении сурьмы и в процессе изотермического отжига // Там же. — 1988. — Т. 14, № 21. — С. 1963.
22. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse potential function to cubic metals // Phys. Rev. — 1959. — Vol. 114, № 3. — P. 687—690.
23. Могилевский М.А., Мынкин И.О. Влияние точечных дефектов на одномерное сжатие решетки // ФГВ. — 1978. — Т. 14, № 5. — С. 113—120.
24. Могилевский М.А., Мынкин И.О. Роль флуктуаций в зарождении сдвигов при одномерном сжатии решетки // Там же. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 113—120.
25. Клименко В.Ю., Дремин А.Н. Структура фронта ударной волны в твердом теле // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 251, № 6. — С. 1379—1381.
26. Liu G., Zhang R., Yu W. Molecular dynamics simulations of deformations of two dimensional Lenard-Jones crystal under compression // J. Phys. — 1988. — Vol. 49. Colloque C3. Suppl. № 9.
27. Tasi J. Far-field analysis on nonlinear shock waves in lattice // J. Appl. Phys. — 1973. — Vol. 44, № 10. — P. 4569—4575.
28. Psakhie S.G., Korostelev S.Yu., Panin V.E. A molecular-Dynamical Study of the Crystal Fragmentation Conditions under Propagation of a Shock Wave // Proc. of IX International Conference on High Energy Rate Fabrication. — Novosibirsk, 1986. — P. 121—126.
29. Korostelev S.Yu., Psakhie S.G., Panin V.E. Amolecular Dynamical Study of the Changes in the Atomic Structure of Material Induced by Shock Wave with Distorted Front // Phys. Stat. Sol. (B). — 1988. — Vol. 148, № 2.

30. **Коростелев С.Ю., Псахье С.Г., Панин В.Е.** Молекулярно-динамическое исследование атомной структуры материала при распространении ударной волны // ФГВ. — 1988. — Т. 24, № 6.
31. **Бондарь М.П., Оголдихин В.М.** Пластическая деформация и образование связи при сварке взрывом медных пластин // Там же. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 122—127.
32. **Баланкин А.С.** Кинетическая (флуктуационная) природа гидродинамического режима высокоскоростной деформации твердых тел // Письма в ЖТФ. — 1988. — Т. 14, № 13. — С. 1231—1234.
33. **Дерибас А.А.** Физика упрочнения и сварка взрывом. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1980.
34. **Коростелев С.Ю., Псахье С.Г., Панин В.Е.** О возникновении областей с разупорядоченной структурой при распространении ударной волны в кристалле // Письма в ЖТФ. — 1988. — Т. 14, № 12.
35. **Кайбышев О.А., Валиев Р.З.** Границы зерен и свойства металлов. — М.: Металлургия, 1987. — 214 с.
36. **Psakhie S.G., Korostelev S.Yu., Negreskul S.I. et. al.** Vortex mechanism of plastic deformation of grain boundaries. Computer simulation // Phys. Stat. Sol. (B). — 1993. — Vol. 176. — P. K41—K44.
37. **Harrison W.A.** Pseudopotential in the Theory of Metals. — New York; Amsterdam, 1966. — 336 p.
38. **Псахье С.Г., Дмитриев А.И.** О возникновении динамических вихревых структур при высокоскоростной деформации материала с системой микропор // ЖТФ. — 1994. — Т. 64, № 8.
39. **Alekseev S.V., Psakhie S.G., Panin V.E.** Possible phenomena of stochastic behaviour of shear deformed aliminium // J. Mater. Sci. Technol. — 1993. — Vol. 9. — P. 223—225.
40. **Alekseev S.V., Psakhie S.G., Panin V.E.** The features of energetic diffusion characteristics of interstitial atoms in crystals under shear deformation // Phys. Stat. Sol. (B). — 1991. — Vol. 168. — P. K1—K4.
41. **Doan N.V., Adda Y.** About new circle diffusion mechanism // Mater. Sci. Forum. — 1987. — Vol. 15-17. — P. 403.
42. **Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г.** Автоволновые процессы. — М.: Наука, 1987. — 240 с.
43. **Беркович С.Я.** Клеточные автоматы как модель реальности: поиски новых представлений физических и информационных процессов. — М.: Изд-во МГУ, 1993.
44. **Kushnirenko A.E., Astapenko A.V., Psakhie S.G.** Computer imitation modelling of microdamage accumulation under pulse loading // Proc. of 10 International conf. HERF. — Ljubliana (Yugoslavia), 1989. — P. 819—830.
45. **Астапенко А.В., Кушниренко А.Е., Псахье С.Г.** Влияние теплоотвода на распределение температуры при моделировании горения гомогенной твердофазной смеси. Формирование структуры // Труды Междунар. конф. по новым методам в физике и механике деформируемого твердого тела. — Томск: Изд-во ТГУ, 1990. — Ч. 1. — С. 287—291.
46. **Итин В.И., Найбороденко Ю.С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989. — 214 с.
47. **Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С.** Введение в синергетику. — М.: Наука, 1990. — 272 с.
48. **Свирежев Ю.М.** Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии. — М.: Наука, 1987. — 368 с.
49. **Барелко В.В., Володин Ю.Е.** О распространении волны активности по поверхности катализатора // Докл. АН СССР. — 1975. — Т. 223, № 1.
50. **Глузман С.Л., Псахье С.Г., Панин В.Е.** Процесс разрушения как эволюция активной кинетической системы // Изв. вузов. Физика. — 1985. — № 6. — С. 77—80.
51. **Кушниренко А.Е., Псахье С.Г., Глузман С.М., Панин В.Е.** О формировании устойчивых структур из элементов процесса разрушения // Там же. — 1987. — № 7. — С. 46—49.
52. **Кушниренко А.Е., Псахье С.Г., Панин В.Е.** Моделирование процесса накопления микроповреждений в аморфных материалах под нагрузкой // Труды Междунар. семинара по высокоэнергетической обработке быстрозакаленных материалов. — Новосибирск, 1989. — С. 77—80.

53. **Овчинский А.С.** Процессы разрушения композиционных материалов. Имитация микро- и макромеханизмов на ЭВМ. — М.: Наука, 1988.
54. **Журков С.Н.** Кинетическая концепция прочности твердых тел (Термофлуктуационный механизм разрушения) // Вестн. АН СССР. — 1988. — № 3. — С. 46—52.
55. **Петров В.А.** Дилатонная модель термофлуктуационного зарождения трещин // ФТТ. — 1983. — Т. 25, № 11. — С. 3124—3127.
56. **Зайцев М.Г.** Статистическое моделирование кластеризации стабильных микротрещин в твердых телах // Там же. — 1985. — Т. 27, № 2. — С. 3314—3319.
57. **Astapenko A.V., Kushnirenko A.E., Psakhie S.G.** Computer imitation modelling of microdamage accumulation under pulse loading // Proc. X Int. Conf. "High energy rate fabrication". — Ljubliana (Yugoslavia), 1989. — P. 819—830.
58. **Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В.** Структурные уровни деформации твердых тел. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. — 166 с.
59. **Структурные** уровни пластической деформации и разрушения / В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, В.И. Данилов и др. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. — 255 с.
60. **Негрескул С.И., Псахье С.Г., Коростелев С.Ю., Панин В.Е.** Моделирование зернистых сред методом элементной динамики. — Томск, 1989. — 27 с. — (Препр. / ТНЦ СО АН СССР, № 39).
61. **Negreskul S.I., Psakhie S.G., Panin V.E.** Rotational regime of fracture of structural-nongomogenious materials under shock loading // Bull. Amer. Phys. Soc. — 1991. — Vol. 36, № 6. — P. 1585.
62. **Негрескул С.И., Псахье С.Г., Коростелев С.Ю., Панин В.Е.** Использование элементной динамики для моделирования волн сжатия в зернистых средах // Обработка материалов импульсными нагрузками. — Новосибирск, 1990. — С. 43—50.
63. **Negreskul S.I., Psakhie S.G., Korostelev S.Yu.** Simulation of explosive compaction of powders by the element dynamics method // Bull. Amer. Phys. Soc. — 1989. — Vol. 34, № 7. — P. 1702—1703.
64. **Negreskul S.I., Psakhie S.G., Korostelev S.Yu.** The simulation of explosive compaction of powders by the element dynamics // Shock compression of condensed matter / Ed. S.C. Schmidt, J.N. Jonson, L.W. Davison. — N.Y.: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1990. — P. 233—236.
65. **Новые** материалы и технологии. Конструирование новых материалов и упрочняющих технологий / В.Е. Панин, В.А. Клименов, С.Г. Псахье, С.И. Негрескул и др. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 200 с.
66. **Greenspan D.** Quasi-molecular, particle modeling of crack generation and fracture // Computers & Structures. — 1986. — Vol. 22, № 6. — P. 1055—1061.
67. **Greenspan D.** Supercomputer simulation of cracks and fracture by quasimolecular dynamics // J. Phys. Chem. Sol. — 1989. — Vol. 50, № 12. — P. 1245—1249.
68. **Кайбышев О.А., Валиев Р.З.** Границы зерен и свойства металлов. — М.: Металлургия, 1987. — 214 с.
69. **Даринский В.М., Сайко Д.С., Федоров Ю.А.** Скольжение по межкристаллитной границе общего типа // ФММ. — 1988. — Т. 65, № 3. — С. 610—613.
70. **Нестеренко В.Ф.** Импульсное нагружение гетерогенных материалов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 200 с.
71. **Лазариди А.Н., Нестеренко В.Ф.** Обнаружение уединенных волн нового типа в одномерной зернистой среде // ПМТФ. — 1985. — № 3. — С. 115—118.
72. **Mirilenko A.P., Pikus J.M.** The structure of shock-wave front in powders and liquid-phase dynamic sintering of rapidly solidified materials // Сб. трудов Междунар. семинара по высокоэнергетической обработке быстрозакаленных материалов. — Новосибирск, 1989. — С. 62—65.

К главе 16

1. **Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Савушкин Е.В., Хон Ю.А.** Сильновозбужденные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. — 1987. — № 1. — С. 9—33.
2. **Металлические стекла.** II / Под ред. Г. Бека и Г. Гюнтеродта; Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. — 454 с.
3. **Anderson P.W., Halperin B.J., Varma C.M.** Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin-glasses / Phil. Mag. — 1972. — Vol. 25. — P. 1—9.

4. Phillips W.A. Tunneling states in amorphous solids // J. Low Temp. Phys. — 1972. — Vol. 7. — P. 351—360.
5. Игнатьев Ф.И., Карпов В.Г., Клингер М.И. Двухъямные критические потенциалы — типичные неодноямные потенциалы в аморфных системах // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 269, № 6. — С. 1341—1345.
6. Альтшулер Б.Л., Аронов Ф.Г. Влияние электрон-электронных корреляций на сопротивление грязных металлов // ЖЭТФ. — 1979. — Т. 77, вып. 5(11). — С. 2028—2044.
7. Egorushkin V.E., Mel'nikova N.V. Low-temperature anomalous properties of amorphous metals and alloys // J. Phys. F: Metal. Physics. — 1987. — Vol. 17. — P. 1379—1389.
8. Egorushkin V.E., Mel'nikova N.V. Calculation of the temperature dependence of the thermopower in amorphous metals // Ibid. — P. 2389—2394.
9. Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В. Низкотемпературная теплопроводность аморфных металлов и сплавов // ЖЭТФ. — 1993. — Т. 76, вып. 1. — С. 189—203.
10. Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В. Структурная релаксация аморфных металлических сплавов // Там же. — Т. 103, вып. 2. — С. 555—567.
11. Егорушкин В.Е., Кульментьев А.И. и др. Электроны и фононы в неупорядоченных сплавах. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. — 1989. — 271 с.
12. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М.: Физматгиз, 1962. — 444 с.
13. Mel'nikova N.V., Egorushkin V.E., Butenko A.V. A calculation of the temperature dependence of thermopower in amorphous alloys Ca_xAl_{1-x} // J. Phys.: Condens. Matter. — 1994. — Vol. 6. — P. 2373—2376.
14. Mel'nikova N.V., Egorushkin V.E. On the resistivity minimum in amorphous metallic alloys after plastic deformation or low-temperature annealing // Ibid. — 1993. — Vol. 5. — P. L393—L395.
15. Gupta A., Gupta R., Lal S. et al. On the resistivity minimum in metallic glasses // Mater. Sci. Engng. — 1991. — A133. — P. 101—103.
16. Kadalecova J., Handstein A., Zemik T., Saveta K. Electrical and magnetic properties of annealed amorphous $Fe_8Ni_{72}P_{10}B_{10}$ at low temperatures // Phys. Stat. Sol. (a). — 1982. — Vol. 93. — P. 231—233.
17. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equation including exchange and correlation effects // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140, № 4A. — P. 1133—1138.
18. Pasturel A., Colinet C., Paxton A.T., van Schifgaarde M. First principles determination of the Ni—Al phase diagram // J. Phys.: Condens. Matter. — 1992. — Vol. 4, № 4. — P. 945—959.
19. Mehl M.J., Klein B.M. All-electron first-principles supercell total-energy calculation of the vacancy formation energy in aluminium / Physica B. — 1991. — Vol. 172, № 1-2. — P. 211—215.
20. Moriarty J.A. First-principles interatomic potentials in transition metals // Phys. Rev. Lett. — 1985. — Vol. 55, № 14. — P. 1502—1505.
21. Finnis M.W., Sinclair J.E. A simple empirical N-body potential for transition metals // Phil. Mag. A. — 1984. — Vol. 50, № 1. — P. 45—55.
22. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 33, № 12. — P. 7983—7991.
23. Racker T.J., De Pristo A.E. Corrected effective-medium method. IV. Bulk cohesive and surface energies of second-and third-row metals and multilayer relaxation of Al, Fe and Ni // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39, № 14. — P. 9967—9982.
24. Кузнецов В.М., Каминский П.П. Модельный функционал электронной плотности. I. Металлы // ФММ. — 1987. — Т. 63, вып. 1. — С. 38—45.
25. Кузнецов В.М., Каминский П.П., Перевалова В.Ф. Модельный функционал электронной плотности. II. Расчет упругих свойств чистых металлов // Там же. — Т. 63, вып. 2. — С. 213—218.
26. Каминский П.П., Кузнецов В.М. Расчет энергии смешения сплавов методом модельного функционала электронной плотности. Система Ni—Al // Изв. вузов. Физика. — 1986. — № 12. — С. 36—41.
27. Кузнецов В.М., Каминский П.П., Перевалова В.Ф., Хон Ю.А. Модель функционала электронной плотности в теории сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1990. — № 2. — С. 165—174.

28. **Бынков К.А., Ким В.С., Кузнецов В.М.** Поверхностная энергия ГЦК металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1991. — № 9. — С. 5—10.
29. **Ким В.С., Кузнецов В.М.** Поверхностная энергия упорядоченных сплавов NiAl и Ni_3Al // Изв. вузов. Физика. — 1994. — № 10. — С. 80—86.
30. **Hohenberg P., Kohn W.** Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. — 1964. — Vol. 136, № 3. — P. 864—871.
31. **Herman F., Skillman S.** Atomic structure calculation. — New Jersey: Prentic — Hall Inc., 1963. — 421 p.
32. **Benedek R.** Core overlap interactions in metals // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 15, № 6. — P. 2902—2920.
33. **Hausleitner Ch., Hafner J.** A novel hybridised nearly-free-electron tight-binding-bond approach to interatomic forces in disordered transition-metal alloys: application to the modelling of metallic glasses // J. Phys.: Condens. Matter. — 1990. — Vol. 2, № 24. — P. 6651—6657.
34. **Ackland G.J., Thetford R.** An improved N-body semi-empirical model for body-centered cubic transition metals // Phil. Mag. A. — 1987. — Vol. 57, № 1. — P. 15—30.
35. **Каминский П.П., Кузнецов В.М.** Об особенностях сплавообразования в системах Cu—Al и Ni—Cu // Изв. вузов. Физика. — 1987. — № 4. — С. 39—43.
36. **Каминский П.П., Кузнецов В.М., Хон Ю.А.** Об уравнениях состояния Ni—Al и Cu—Al // ФММ. — 1987. — Т. 64, вып. 5. — С. 1028—1029.
37. **Бынков К.А., Каминский П.П., Кузнецов В.М. и др.** Термодинамические свойства металлов и сплавов в методе модельного функционала электронной плотности // Фазовые равновесия, структура и свойства сплавов. — Киев: Наук. думка, 1990. — С. 147—155.
38. **Hultgren R., Desai D.D., Hawkins D.T.** Selected Values of Thermodynamics Properties of Binary Alloys. — Ohio: Metal Park. ASM. — 1973. — 1435 p.
39. **De Boer F.R., Room R., Mattens W.C.M. et al.** Cohesion in metals: transition metal alloys. — Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1988. — 758 p.
40. **Miedema A.R.** Surface energies of solid metals // Z. Metallkde. — 1978. — Vol. 69, № 5. — P. 287—292.
41. **Alonso J.A., Girifalco L.A.** Nonlocality and energy of alloy formation // J. Phys. F. — 1978. — Vol. 8, № 12. — P. 2455—2460.
42. **Перевалова В.Ф., Каминский П.П., Кузнецов В.М.** Ячеечное приближение метода модельного функционала электронной плотности. Неупорядоченные сплавы // Изв. вузов. Физика. — 1991. — № 5. — С. 71—76.
43. **Перевалова В.Ф., Каминский П.П., Кузнецов В.М.** Ячеечное приближение метода модельного функционала электронной плотности. Сплавы щелочных металлов // Там же. — С. 77—83.
44. **Бадаева В.Ф., Каминский П.П., Кузнецов В.М.** Термодинамические свойства сплавов благородных металлов в ячеечном приближении метода функционала электронной плотности // Там же. — 1993. — № 12. — С. 30—36.
45. **Perevalova V.F., Kaminskii P.P.. Kuznetsov V.M.** Equation of state (EOS) and bulk modulus under pressure of noble metals and their alloys // Proc. Conf. on Shock Comression of Condensed Matter, 1991. — Elsevier Science Publishers B.V., 1992. — P. 65—68.
46. **Перевалова В.Ф., Каминский П.П., Кузнецов В.М.** Ударные адиабаты щелочных металлов в ячеечном приближении метода функционала электронной плотности // Сильновозбужденные состояния в кристаллах. — Томск, 1991. — С. 152—165.
47. **Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А.** Изотермы и функции Грюнайзена 25 металлов // ПМТФ. — 1987. — № 1. — С. 134—140.
48. **Kuznetsov V.M., Kim V.S., Kaminskii P.P., Zambarnji S.A., Badaeva V.P.** Calculation of the total and surface energies of metals and alloys // Electronic Structure of Solids'91. — Berlin: Akademic Verlag, 1991. — P. 72—78.
49. **Andit P., Gilder H.M.** Temperature dependence of the vacancy formation volume in aluminium and sodium // J. Nucl. Mater. — 1978. — Vol. 69/70. — P. 641—643.

К главе 17

1. Kumikov V.K., Khokonov Kh.B. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals // J. Appl. Phys. — 1983. — Vol. 54, № 3. — P. 1346—1350.
2. Векилов Ю.Х., Вернер В.Д., Самсонов М.Б. Электронная структура поверхностей непереходных металлов // Успехи физ. наук. — 1987. — Т. 151, № 2. — С. 341—376.
3. Fu C.L., Ohnishi S., Jansen H.J.F., Freeman A.J. Allelection Local-density determination of the surface energy of transition metals: W(001) and V(001) // Phys. Rev. — 1985. — Vol. B31, № 2. — P. 1168—1171.
4. Loisel B., Gorse L., Pontikis V., Lapujoulade J. Quasidynamic computation of multilayer relaxations, repulsion between steps and kink formation energy on copper vicinal surfaces // Surf. Sci. — 1989. — Vol. 221, № 1-2. — P. 365—378.
5. Бынков К.А., Ким В.С., Кузнецов В.М. Поверхностная энергия ГЦК-металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1991. — № 9. — С. 5—10.
6. Feibelman P.J. First-principles calculation of the geometric and electronic structure of the Be(0001) surface // Phys. Rev. — 1992. — Vol. B46, № 4. — P. 2532—2539.
7. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to the impurities, surfaces and other defects in metals // Ibid. — 1984. — Vol. B29, № 12. — P. 6443—6453.
8. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Ibid. — 1986. — Vol. B33, № 12. — P. 7983—7991.
9. Ackland G.J., Tichy G., Vitek V., Finnis M.W. Simple N-body potentials for the noble metals and nickel // Phil. Mag. — 1987. — Vol. A56, № 6. — P. 735—736.
10. Black J.E., Shanes F.L., Wallis R.F. Surface vibrations of face centered cubic metal surfaces: the (111) surfaces // Surf. Sci. — 1983. — Vol. 133, № 1. — P. 199—215.
11. Eguiluz A.G., Maradudin A.A., Wallis R.F. Self-consistent-screening calculation of surface-phonon dispersion curves at the (110) surface of aluminum // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 60, № 4. — P. 309—312.
12. Chen Y., Tong S.Y., Bohnen K.P. et al. First-principles phonon and multiple-scattering electron-energy-loss-spectra studies of Cu(111) and Ag(111) // Ibid. — 1993. — Vol. 70, № 5. — P. 603—606.
13. Nelson J.S., Daw M.S., Sowa E.C. Cu(111) and Ag(111) surface-phonon spectrum: The importance of avoided crossings // Phys. Rev. — 1989. — Vol. B40, № 3. — P. 1465—1480.
14. Sinnot S.B., Stave M.S., Raeker T.J., DePristi A.E. Corrected effective-medium study of metal-surface relaxation // Phys. Rev. — 1991. — Vol. B44, № 16. — P. 8927—8941.
15. Adams D.L., Nielsen H.B., Andersen J.N. et al. Oscillatory relaxation of the Cu(110) surface // Phys. Rev. Lett. — 1982. — Vol. 49, № 2. — P. 669—672.
16. Holub-Krappe E., Horn K., Frenken J.W.M. et al. Multilayer relaxation at the Ag(110) surface // Surf. Sci. — 1987. — Vol. 188, № 3. — P. 335—349.
17. Diehl R.D., Lindroos M., Kearsley A. et al. LEED study of the clean Pd(110) surface // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1985. — Vol. 18, № 20. — P. 4069—4076.
18. Parkin S.R., Watson P.R., McFarlane R.A., Mitchell K.A.R. A revised LEED determination of the relaxations present at the (311) surface of copper // Sol. State Commun. — 1991. — Vol. 78, № 9. — P. 841—843.
19. Берч А.В., Липницкий А.Г., Чулков Е.В. Поверхностная энергия и многослойная релаксация поверхности ГЦК-металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1994. — № 6. — С. 23—31.
20. Noonan J.R., Davis H.L., Erley W. Multilayer relaxation of the Al(311) surface // Surf. Sci. — 1985. — Vol. 152, № 1. — P. 142—153.
21. Rieder K.H., Baumberger M., Stocker W. Oscillatory relaxation of the Ni(311) surface // Phys. Rev. Lett. — 1985. — Vol. 55, № 2. — P. 390—393.
22. Zhang X.G., Van Hove M.A., Somorjai G.A. et al. Efficient determination of multilayer relaxation in the Pt(210) stepped and densely kinked surface // Ibid. — 1991. — Vol. 67, № 10. — P. 1298—1301.
23. Adams D.L., Jensen V., Sun X.F., Vollesen J.H. Multilayer relaxation of the Al(210) surface // Phys. Rev. — 1988. — Vol. B38, № 12. — P. 7913—7931.
24. Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals: estimation from liquid surface tension measurements // Surf. Sci. — 1977. — Vol. 62, № 1. — P. 267—276.

25. Берч А.В., Еремеев С.В., Липницкий А.Г. и др. Вибрационные состояния на поверхностях алюминия // ФТТ. — 1994. — Т. 36, № 10.

К главе 18

1. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. — М.: Металлургия, 1976. — 558 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — 13-е изд., испр. и доп. — М.: Наука, 1987. — 491 с.
3. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1971. — 488 с.
4. Некрасов Е.А. Теория диффузионного горения гетерогенных систем с конденсированными продуктами: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 1990. — 346 с.
5. Добровольский И.П., Карташкин Б.А. Расчет процесса контактного плавления на ЭЦВМ // Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. — М., 1974. — С. 29—36.
6. Бакач Г.П., Дударев Е.Ф., Чубенко Т.Ю. и др. Влияние бора на низкотемпературную пластичность и механизм разрушения СВС-интерметаллида Ni_3Al // Изв. вузов. Физика. — 1993. — № 12. — С. 47—53.
7. Дударев Е.Ф., Бакач Г.П., Овчаренко В.Е. и др. Природа температурной зависимости пластичности поликристаллического интерметаллида Ni_3Al // Там же. — 1994. — № 10. — С. 21—27.
8. Бакач Г.П., Дударев Е.Ф., Овчаренко В.Е. и др. Влияние отклонения от стехиометрии на пластичность и механизм разрушения СВС-интерметаллида Ni_3Al, легированного бором // Там же. — № 4. — С. 104—118.
9. Хоканов Х.Б. Поверхностные влияния в расплавах и возникающих из них твердых фазах: Сб. лекций. — Кишинев: Изд. Кишинев. ун-та, 1974. — С. 190—261.
10. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. — М.: Металлургия. — 1980.—446 с.
11. Ким В.С., Кузнецов В.М. Поверхностная энергия сплавов никель—алюминий // Изв. вузов. Физика. — 1994. — № 10. — С. 17—21.

К главе 19

1. Панин В.Е. Физические основы мезомеханики пластической деформации и разрушения твердых тел. — См. гл. 1 наст. кн. — С. 7—49.
2. Панин В.Е., Макаров П.В., Смолин И.Ю. и др. Методология компьютерного конструирования материалов с заданными характеристиками прочности. — См. гл. 14 наст. кн. — С. 5—76.
3. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф. Мезоскопическая субструктура и усталостное разрушение поликристаллов. — См. гл. 9 наст. кн. — С. 195—207.
4. Макаров П.В. Микродинамическая теория пластичности и разрушения структурно-неоднородных сред // Изв. вузов. Физика. — 1992. — № 4. — С. 42—58.
5. Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Комбинированный механизм упрочнения керамики $ZrO_2 - Y_2O_3$ // Там же. — 1994. — № 8. — С. 89—95.
6. Кульков С.Н., Полетика Т.М. Гетерофазные материалы со сдвиговой неустойчивостью: структурные уровни пластической деформации и разрушения // Структурные уровни пластической деформации и разрушения. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. — С. 187—204.
7. Седов Л.И. Механика сплошной среды. — М.: Наука, 1973. — 536 с.
8. Уилкинс М.Л. Расчет упругопластических течений // Вычислительные методы в гидродинамике. — М.: Мир, 1967. — С. 212—263.
9. Оден Дж. Конечные элементы в механике сплошной среды. — М.: Мир, 1976. — 464 с.
10. Munson D.E., Lawrence R.J. Dynamic deformation of polycrystalline aluna // J. Appl. Phys. — 1979. — Vol. 50(10). — P. 6272—6282.
11. Marlin E.K., Grady D.E. Elastic wave dispersion in high-strength ceramic // Shock Compression of condensed matter, 1991. — P. 459—462.

К главе 20

1. **Третьяков Ю.Д.** Твердофазные реакции. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
2. **Scott H.G.** Phase Relationships in the Zirconia Ittria System // J. Mater. Sci. — 1975. — № 10. — P. 1527—1535.
3. **Панин В.Е., Нестеренко В.Ф., Кульков С.Н. и др.** Дробление порошков субмикронной керамики при импульсном нагружении // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 23, № 4. — С. 140—141.
4. **Прюммер Р.** Обработка порошкообразных материалов взрывом. — М.: Мир, 1990. — 126 с.
5. **Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966. — 686 с.
6. **Taniguchi T., Matsumoto H., Sawaoka A.** Report Res. Lab. Eng. Mater. — Tokvo: Inst. Technol., 1985 — Vol. 10. — P. 87—97.
7. **Lange F.F.** Transformation Toughening. — Part 3: Experimental Observations in the ZrO_2—Y_2O_3 System // J. Mater. Sci. — 1982. — Vol. 17, № 1. — P. 240—246.
8. **Lively D.T., Murray P.** The determination of surface energy of zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. — 1956. — Vol. 39. — P. 363.
9. **Whitnev E.D.** Effect of pressure on monoclinic-tetragonal transition of zirconia; thermodynamics // Ibid. — 1962. — Vol. 45. — P. 612—613.
10. **Faulkner E.A.** Calculation of the strain energy in oxides // Phil. Mag. — 1960. — Vol. 5. — P. 519—525.
11. **Morosin W., Graham R.A., Hellman J.R.** Shock Waves in Condensend Matter, 1983 / Ed J.R. Asay, R.A. Graham, G.K. Straub. Elsever Science Publishers, 1984.
12. **Ruh R., Garrett H.J.** Nonstoichiometry of ZrO_2 and Its Relation to Tetragonal — Cubic Inversion in ZrO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. — 1967. — Vol. 50, № 5. — P. 257—261.
13. **Tomaszewski H., Godwod K., Gorecka J. et al.** Influence of oxygen content in a sintering atmosphere on the phase composition and mechanical properties of Al_2O_3 — 10 wt % ZrO_2 ceramics // J. Mater. Sci. — 1988. — № 7. — P. 778—780.
14. **Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Полетика Т.М., Кульков С.Н.** Фазовый состав и механические свойства диоксид-циркониевой керамики, полученной высокотемпературным спеканием в вакууме // Порошковая металлургия. — 1993. — № 9. — С. 28—31.
15. **Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Полетика Т.М., Кульков С.Н.** Высокотемпературное спекание в вакууме плазмохимических порошков на основе ZrO_2 // Там же. — 1994. — № 1-2. — С. 37—42.

К главе 21

1. **Zener C.** Contribution to the theory of beta-phase alloys // Phys. Rev. — 1947. — Vol. 71. — P. 847—851.
2. **Егорушкин В.Е.** К теории структурных превращений в никелиде титана // ФТТ. — 1982. — Т. 24, вып. 5. — С. 1276—1280.
3. **Егорушкин В.Е., Кульментьев А.И., Савушкин Е.В. и др.** Электроны и фононы в неупорядоченных сплавах. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. — 271 с.
4. a) **Papaconstantopoulos D.A., Kamm G.N., Polopoulos P.N.** Electronic structure of the intermetallic compound TiNi // Solld State Comm. — 1982. — Vol. 41, № 1, — P. 93—96.
   b) **Shore J.D., Papaconstantopoulos D.A.** Slater-Koster parametrization of the band structure of TiNi // J. Phys. Chem. Sol. — 1990. — Vol. 45, № 4. — P. 439—445.
5. **Bruinsma R.** Electron-phonon interaction in Ni—Ti // Phys. Rev. B. — 1982. — Vol. 25, № 4. — P. 2951—2954.
6. **Миллер М.Л., Антонов В.Н., Жалко-Титаренко А.В. и др.** Фазовый переход в 2½ рода в TiNi и TiPd // Докл. АН СССР. — 1988. — Т. 303, № 2. — С. 353—357.
7. **Анисимов В.М., Кацнельсон М.И., Лихтенштейн А.И., Трефилов А.В.** Влияние пиков плотности состояний на структурную и магнитную неустойчивость сплавов // Письма в ЖЭТФ. — 1987. — Т. 45, № 6. — С. 285—288.
8. **Zhao G.L., Leung T.C., Harmon B.N. et al.** Electronic origin of intermediate phase of NiTi // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 40, № 11. — P. 7999—8001.

9. Keil M., Mullner M., Weber W. Electron-phonon interaction in TiNi // Proc. of the third conference on phonon physics and sixth international conference in condensed matter. — Heidelberg, 1989. — P. 835—837.
10. Монасевич Л.А., Гюнтер В.Э., Паскаль Ю.И., Хачин В.Н. Мартенситные превращения и эффекты "памяти формы" в сплавах на основе TiNi. 1. Структурные превращения // Мартенситные превращения. — Киев: Наук. думка, 1978. — С. 165—168.
11. Hwang C.M., Meichle M.E., Salamon M.B., Wayman C.M. Transformation behavour of $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ alloy: 1. Incommensurate and commensurate phases // J. Phys (Fr). — 1982. — Vol. 43, № 12. — P. 231—236.
12. Hwang C.M., Meichle M.E., Salamon M.B., Wayman C.M. Transformation behavour of $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ alloy: 1. Premartensitic phenomena and the incommensurate phase // Phill. Mag. — 1983. — Vol. 47, № 1. — P. 9—30.
13. Salamon M.B., Meichle M.E., Wayman C.M. Premartensitic phases of $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 31, № 11. — P. 7306—7315.
14. Лотков А.И., Гришков В.Н. Никелид титана. Кристаллическая структура и фазовые превращения // Изв. вузов. Физика. — 1985. — № 5. — С. 68—87.
15. Лотков А.М., Гришков В.Н. Влияние структурного состояния аустенита на мартенситное превращение в $Ti_{49}Ni_{51}$. Низкотемпературное старение // ФММ. — 1990. № 7. — С. 88—94.
16. Лотков А.И., Гришков В.Н. Мартенситные превращения в сплавах Ti—Ni после длительного отжига при 773 К // Изв. вузов. Физика. — 1991. — № 2. — С. 106—112.
17. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. — М.: Наука, 1992. — 160 с.
18. Enami K., Yoshida T., Nenno S. Proc. of the international conference on Martensitic transformation (ICOMAT—86). — Nara, 1986. — P. 103—108.
19. Enami K., Kitano Y., Horii K. Incommensurate phase in the TiPd martensitic alloys // MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats. — 1989. — Vol. 9. — P. 117—122.
20. Enami K., Horii K., Takahashi J. Martensitic transformation in TiPd—Cr alloys // ISIJ International. — 1989. — Vol. 29, № 5. — P. 430—437.
21. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. — М.: Наука, 1977. — 180 с.
22. Эффекты памяти формы и их применение в медицине / Под ред. Л.А. Монасевича. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 741 с.
23. Кондратьев В.В., Пушин В.Г. Предмартенситные состояния в металлах, их сплавах и соединениях: экспериментальные результаты, модели, структуры, классификация // ФММ. — 1985. — Т. 65, вып. 4. — С. 629—650.
24. Козлов Э.В., Мейснер Л.Л., Клопотов А.А., Тайлашев А.С. Неустойчивость кристаллической решетки накануне структурных фазовых переходов // Изв. вузов. Физика. — 1985. — № 5. — С. 118—126.
25. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана // Там же. — С. 5—20.
26. Sandrock G.D., Perkins A.J., Hehemann R.F. The premartensitic inslability in near-equatomic TiNi // Met. Trans. — 1971. — Vol. 2, № 10. — P. 2769—2781.
27. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Кондратьев В.В. и др. Структура и свойства B2-соединений титана. 1. Предмартенситные явления // ФММ. — 1988. — Т. 66, № 2. — С. 350—358.
28. Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Лушанкин И.А. Структурные состояния в легированных сплавах титан — никель в предмартенситной области температур // Металлофизика. — 1989. — Т. 11, № 5. — С. 49—56.
29. Шевченко А.Д., Воронин В.П., Закревский И.Г. и др. Исследование физических свойств монокристаллов системы TiNi — TiFe при мартенситных превращениях // Физика и техника высоких давлений. — 1988. — Т. 27. — С. 60—68.
30. Mercier O., Melton N., Greemafud G., Hagi J. Single-crystal elastic constants of the equatomic NiTi alloy near the martensitic transformation // J. Appl. Phys. — 1980. — Vol. 51, № 3. — P. 1833—1834.
31. Лотков А.И., Кузнецов А.В. Упругие свойства монокристаллов Ti — Ni перед мартенситными превращениями B2 → B19 и B2 → R → B19' // ФММ. — 1988. — Т. 66, вып. 5. — С. 903—909.

32. Mercier O., Bruesch P., Buhrer W. Lattice instability in the intermetallic compound TiNi // Helvetica Physica Acta. — 1980. — Vol. 53, № 2. — P. 243—247.
33. Satija S.K., Shapiro S.M., Salamon M.B., Wayman C.M. Phonon softening in $Ni_{46.8}Ti_{50}Fe_{3.2}$ // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 29. — P. 6031—6035.
34. Tietze H., Mullner M., Renker B. Dynamical properties of premartensitic NiTi // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1984. — Vol. 17. — P. 1529—1532.
35. Moine P., Allain J., Renker B. The phonon spectrum in TiNi // J. Phys. F. — 1984. — Vol. 14. — P. 2517—2521.
36. Herget G., Mullner M., Eckold G., Lex H. Phonon dispersion of the shape memory alloy TiNi // Proc. of the third conference on phonon physics and sixth international conference in condensed matter. — Heidelberg, 1989. — P. 55—57.
37. Dubinin S.F., Lotkov A.I., Teploukhov S.G. et al. Lattice waves in massive single-crystalline β—$Ti_{49}Ni_{51}$ // J. Phys. Met. and Metallogr. — 1992. — Vol. 73, № 4. — P. 401—405.
38. Воронин В.П., Хачин В.Н. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в $Ti_{50}Fe_{50-x}Pd_x$ и $Ti_{50}Co_{50-x}Pd_x$ ФММ. — 1989. — Т. 68, вып. 3. — С. 526—530.
39. Pettifor D.J. Theory of cryctal structure of transition metals // J. Phys. C. — 1970. — Vol. 3. — P. 367—377.
40. Демиденко В.С., Потекаев А.И., Симаков В.И., Володин С.А. Структурные фазовые переходы в металлических системах. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. — 130 с.
41. Кацнельсон М.И., Песчанских Г.В., Трефилов А.В. О характере особенностей плотности электронных состояний и их влиянии на модули упругости в щелочно-земельных металлах // ФТТ. — 1990. — Т. 32, № 2. — С. 460—470.
42. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. — М.: Наука, 1977. — 383 с.
43. Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг Г. Сверхпроводимость соединений со структурой β-вольфрама / Пер. с англ. под ред. А.П. Горькова. — М.: Мир, 1977. — 436 с.
44. Шабаловская С.А. Электронная структура и структурная неустойчивость B2(CsCl) соединений титана: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 1990. — 32 с.
45. Шабаловская С.А., Лотков А.М., Батурин А.А. Электронная структура и структурная неустойчивость интерметаллида TiNi // ФММ. — 1983. — Т. 56, № 6. — С. 1118—1126.
46. Егорушкин В.Е., Кальчихин В.В., Кулькова С.Е. Электронная структура и оптические свойства сплава NiTi в B19′ фазе. — Томск, 1990. — 24 с. — (Препр. / ТНЦ СО АН СССР; № 50).
47. Jamashita J., Asano S., Wakoh S. Electronic structure of NiMn alloys // Prog. Theor. Phys. — 1972. — Vol. 47. — P. 774—789.
48. Shabalovskaya S.A., Lotkov A.I. et al. Valence band evolution and structural instability nature of intermetallic compounds of TiNi—Ti—Pd system // Solid State Comm. — 1987. — Vol. 62. № 2. — P. 93—95.
49. Shabalovskaya S.A., Lotkov A.I., Sasovskaya I.I. et al. Electron phase transition in TiNi? // Ibid. — 1979. — Vol. 32. — P. 735—738.
50. Сасовская И.И., Шабаловская С.А., Лотков А.И. Влияние мартенситного превращения на оптические свойства и электронную структуру TiNi // ЖЭТФ. — 1979. — Т. 77, вып. 6. — С. 2341—2349.
51. Шабаловская С.А., Нармонев А.Г., Лотков А.И., Захаров А.И. Рентгеноэлектронный спектр интерметаллида TiNi и его изменение при мартенситном превращении // ФММ. — 1981. — Т. 51, вып. 2. — С. 269—274.
52. Shabalovskaya S.A., Lotkov A.I., Baturin A.A. Electron properties anomalies on the stage preceeding rhombohedral phase in TiNi // Solid State Comm. — 1982. — Vol. 41, № 1. — P. 15—17.
53. Шабаловская С.А., Сасовская И.И., Лотков А.И. ИК оптика TiNi на стадиях, предшествующих мартенситному превращению // ФТТ. — 1982. — Т. 24, вып. 3. — С. 899—901.
54. Анохин С.В., Лотков А.И. Изменение электронной и кристаллической структур в сплавах Ti(Ni, Fe) перед мартенситным превращением // Докл. АН СССР. — 1989. — Т. 304, № 5. — С. 1112—1114.

55. Сасовская И.И., Пушин В.Г. Инфракрасные оптические свойства и структура сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ при B2—R превращении // ФММ. — 1985. — Т. 64, вып. 5. — С. 879—888.

56. Сасовская И.И., Пушин В.Г. Оптические свойства и структура сплавов TiNi и TiNiFe при температурном и концентрационном B2—R превращении // Там же. — 1987. — Т. 64, вып. 5. — С. 896—904.

57. Наумов И.И. Электронная структура и устойчивость β-фаз в сплавах с эффектом памяти формы: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 1993. — 317 с.

58. Лифшиц И.М. Об аномалиях электронных характеристик металла при больших давлениях // ЖЭТФ. — 1960. — Т. 38, № 5. — С. 1569—1576.

59. Наумов И.И., Великохатный О.И., Баширов В.В. Волны зарядовой плотности в B2-соединениях титана // Письма в ЖЭТФ. — 1991. — Т. 54, вып. 10. — С. 571—574.

60. Hedin L., Lundqvist B.I. Explicit local exchage-correlation potentials // J. Phys. C. — 1971. — Vol. 4, № 14. — P. 2064—2083.

61. Barth U., Hedin L.A. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I // Ibid. — 1972. — Vol. 5, № 13. — P. 1629—1642.

62. Gunnarson O., Lundqvist B.I. Exchange and correlation in atoms, molecules by spin-density-functional formalism // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 13, № 10, — P. 4274—4298.

63. Dagens L. Phonon anomaly near a Fermi surface topological transition // J. Phys. F. — 1978. — Vol. 8, № 10. — P. 2093—2113.

64. Ohta Y., Shimizu M. Influence of shear strains on the electronic structure of vanadium // Ibid. — 1983. — Vol. 13, № 4. — P. 761—777.

65. Лотков А.И., Гончарова В.А., Лапшина В.П. и др. Влияние гидростатического давления на упругие постоянные B2-фазы сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ с эффектом памяти формы // Докл. РАН. — 1993. — Т. 330, № 2. — С. 191—193.

66. Lotkov A.I., Goncharova V.A., Lapshin V.P. et al. The elastic properties of the shape memory $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ alloy under hydrostatic pressure up to 6,0 GPa at 298 K // Proc. Intern. Sympos. on Shape Memory Materials (SMM—94). — Beijin (China), 1994.

67. Shore J.D., Papaconstantopoulos D.A. Slater-Koster parametrization of the band structure of TiNi // J. Phys. Chem. Sol. — 1990. — Vol. 45, № 4. — P. 439—445.

68. Лотков А.И. Структурные и фазовые превращения в сплавах на основе никелида титана: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 1992. — 32 с.

69. Zhao X., Wu X., Ko T. Premartensite phase transformation in TiNi alloys // Acta met. — 1989. — Vol. 37, № 7. — P. 1783—1790.

70. a) Великохатный О.М., Наумов И.И., Баширов В.З. Геометрические особенности поверхности Ферми и предмартенситные аномалии в β-фазах Юм—Розери // ФММ. — 1992. — № 12. — С. 30—40.
b) Naumov I.I., Velikokhatnyi O.I., Bashirov V.Z. Premartensiti anomalies in β-shape memory alloys from the electronic point of view // Proc. Intern. Sympos. on Shape Memory Materials (SMM—94). — Beijin (China), 1994. — P. 56—59.

71. Simons A.L., Varma C.M. Electronically driven nature of the bcc $\to \omega$ phase transition // Solid State Commun. — 1980. — Vol. 35, № 4. — P. 317—319.

72. Petry W., Heiming A., Trampenau J., Vogl G. Strong phonon softening in bcc phase of titanium // Phyisca B. — 1989. — Vol. 156-157. — P. 56—58.

73. Folkins I., Walker M.B. Structure of incommensurate NiTi(Fe) // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 40, № 1. — P. 255—263.

74. Yamada Y. Modulated lattice relaxation in the β-based premartensite phase // Metall. Trans. — 1988. — Vol. 19 A, № 4. — P. 777—781.

75. Yamada Y. A microscopic structural model of premartensitic phase and the mechanism of martensite transformation // Proc. Intern. Conf. on Martensitic transformations (ICOMAT-86). — Nara, 1986. — P. 768—773.

76. Гришков В.Н., Лотков А.И. Мартенситные превращения в области гомогенности интерметаллида Ti — Ni // ФММ. — 1985. — Т. 60, вып. 2. — С. 351—355.

77. Vatanayon S., Heheman R.F. Martensitic transformations in β-phase alloy // Shape memory effects in alloys. — Plenum Press, 1975. — P. 115—146.

К главе 22

1. **Лотков А.И., Гришков В.Н., Удовенко В.А., Кузнецов А.В.** Влияние низкотемпературного отжига на температуру начала мартенситного превращения в никелиде титана // ФММ. — 1982. — Т. 54, № 6. — С. 1202—1204.
2. **Lotkov A.I., Grishkov V.N., Kuznetsov A.V., Kulkov S.N.** TiNi Aging and its Effect on the Start Temperature of the Martensitic Transformation // Phys. Stat. Sol. (a). — 1983. — Vol. 75. — P. 373—377.
3. **Гришков В.Н., Лотков А.И.** Мартенситные превращения в области гомогенности интерметаллида TiNi // ФММ. — 1985. — Т. 60, № 2. — С. 351—355.
4. **Лотков А.И., Гришков В.Н.** Никелид титана. Кристаллическая структура и фазовые превращения // Изв. вузов. Физика. — 1985. — № 5. — С. 68—87.
5. **Лотков А.И., Гришков В.Н., Анохин С.В., Кузнецов А.В.** Влияние старения на температуру начала мартенситного превращения в интерметаллиде TiNi // Там же. — 1982. — № 10. — С. 11—16.
6. **Лотков А.И., Гришков В.Н.** Влияние структурного состояния аустенита на мартенситные превращения в $Ti_{49}Ni_{51}$. Низкотемпературное старение // ФММ. — 1990. — № 7. — С. 88—94.
7. **Лотков А.И., Гришков В.Н.** Мартенситные превращения в сплавах Ti—Ni после длительного отжига при 773 К // Изв. вузов. Физика. — 1991. — № 2. — С. 106—112.
8. **Wasilewski R.J., Butler S.R., Hanlon J.E., Worden D.** Homogeneity Range and the Martensitic Transformation in TiNi // Met. Trans. — 1971. — Vol. 2. — P. 229—238.
9. **Матвеева Н.М., Щербакова Н.Е.** Диаграммы состояния и сплавы на основе железа и титана, проявляющие эффект памяти формы: Обзор. Диаграммы состояния в материаловедении. — Киев: Наук. думка, 1984. — 252 с.
10. **Duwez P., Taylor L.** The Structure of Intermediate Phases in Alloys of Titanium with Iron, Cobalt and Nickel // Trans. AIME. — 1950. — Vol. 188. — P. 1173—1176.
11. **Mueller M.H., Knott H.W.** The Crystall Structure of Ti_2Cu, Ti_2Ni, Ti_4Ni_2O and Ti_4Cu_2O // Trans. Met. Soc. AIME. — 1963. — Vol. 227. — P. 674—678.
12. **Nishida M., Wayman C.M., Honma T.** Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys // Met. Trans. A. — 1986. — Vol. 17. A. — P. 1505—1515.
13. **Nishida M., Wayman C.M.** Electron Microscopy Studies of the All-Round Shape Memory Effect in a Ti + 51.0 at. % Ni Alloy // Scr. Met. — 1984. — Vol. 18. — P. 1389—1394.
14. **Nishida M., Wayman C.M.** Electron Microscopy Studies of the “Premartensitic“ Transformations in an Aged Ti—51 at. % Ni Shape Memory Alloy // Metallography. — 1988. — Vol. 21. — P. 255—273.
15. **Nishida M., Wayman C.M.** Electron Microscopy Staties of Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys // Mater. Sci. and Engineering. — 1987. — Vol. 93. — P. 191—203.
16. **Kainuma R., Matsumoyto M., Honma T.** Metallographic Study of Precipitation Processes in Ni-rich TiNi Alloys // Тохоку дайгаку сэнко сэйрэн кэнкюдзё ихо = Bull. Inst. Miner. Dress. and Met. — Tohoky Univ. — 1987. — Vol. 43, № 2. — P. 149—158.
17. **Saburi T., Nenno S., Fukuda T.** Crystal Structure of the Metastable X-Phase of Shape Memory Ti — Ni Alloys // J. Electron. Microsc. — 1986. — Vol. 35, № 2. — P. 1631—1632.
18. **Saburi T., Nenno S., Fukuda T.** Crystal Structure and Morphology of the Metastable X-Phase in Shape Memory Ti — Ni Alloys // J. Less-Common. Met. — 1986. — № 125. — P. 157—166.
19. **Сабури Тосио.** Современные разработки сплавов никель — титан с эффектом запоминания формы // Киндзоку = Metals and Technol. — 1989. — Vol. 59, № 8. — P. 11—18.
20. **Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др.** Сплавы с эффектом памяти формы / Пер. с яп. под ред. Фунакубо. — М.: Металлургия, 1990. — 224 с.
21. **Архангельская А.А., Литвинов В.С., Полева В.В.** Упорядочение и нестабильность β-фазы в системе Ni — Al // ФММ. — 1979. — Т. 48, вып. 6. — С. 1256—1261.
22. **Литвинов В.С., Архангельская А.А.** Связь упорядочения β-фазы в системе Ni — Al с ее стабильностью // Термическая обработка и физика металлов. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. — 175 с.

23. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом "памяти". — М.: Наука, 1977. — 180 с.
24. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. — М.: Наука, 1992. — 160 с.
25. Лотков А.И. Структурные и фазовые превращения в сплавах на основе никелида титана: Дис. ... д-ра физ-мат. наук. — Томск, 1992.—411 с.
26. Панин В.Е., Лотков А.И. и др. Межатомное взаимодействие и движущая сила мартенситных превращений в сплавах: Материалы междунар. конф. по мартенситным превращениям "ICOMAT-77". — Киев, 1978. — С. 83—86.
27. Егорушкин В.Е., Хон Ю.А. Электронная теория сплавов переходных металлов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. — 184 с.
28. Егорушкин В.Е., Кульментьев А.И. и др. Электроны и фононы в неупорядоченных сплавах. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. — 272 с.
29. Donkersloot H.C., Van Vucht J.H.N. Martensitic transformations in gold — titanium, palladium — titanium and platinum — titanium alloys near the equiatomic composition // J. Less-Common. Met. — 1970. — Vol. 20. — P. 83—91.
30. Lotköv A.I., Grishkov V.N., Fadin V.V. The influence of palladium on the intermetallic compound TiNi // Phys. Stat. Sol.(a) — 1982. — Vol. 70. — P. 513—517
31. Shabalovskaya S.A., Lotkov A.I. et al. Valence band evolution and structural instability nature of intermetallic compounds of TiNi — TiPd system // Solid State Comm. — 1987. — Vol. 62. — P. 9395.
32. Шабаловская С.А. Электронная структура и структурная неустойчивость B2 (CsCl) соединений титана: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 1990. — 32 с.
33. Shore J.D., Papaconstantopoulos D.A. Slater-Koster parametrisation of the band structure of TiNi // J. Phys. Chem. Sol. — 1984. — Vol. 45. — P. 439—445.
34. Наумов И.И. Электронная структура и устойчивость β-фаз в сплавах с эффектом памяти формы: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 1993. — 317 с.
35. Хачин В.Н., Матвеева Н.М., Сивоха В.П. и др. Высокотемпературные эффекты памяти формы в сплавах системы TiNi — TiPd // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 257, № 1. — С. 167—169.
36. Сивоха В.П., Саввинов А.С., Воронин В.П., Хачин В.Н. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплавах системы $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ // ФММ. — 1983. — Т. 56, вып. 3. — С. 542—546.
37. Сивоха В.П., Хачин В.Н. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплавах системы TiNi — TiAu // Там же. — 1986. — Т. 62, вып. 3. — С. 534—540.
38. Лихачев В.А. Эффекты памяти формы. Проблемы и перспективы // Изв. вузов. Физика. — 1985. — № 5. — С. 21—40.
39. Huisman-Kleinherenbrink P.M. On the martensitic transformation temperatures of NiTi and their dependence on alloying elements: Thesis. — 1991. — 20 p.
40. Ван Моорлегем Вилфред. Разработка и исследование новых Ti — Ni — Zr сплавов с эффектом памяти формы и их практическое применение: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1994. — 18 с.

К главе 23

1. Риссел Х., Рунге П. Ионная имплантация. — М.: Наука, 1983. — 236 с.
2. Ионная имплантация / Под ред. Дж. Хирвонена. Пер. с англ. под ред. О.П. Елютина. — М.: Металлургия, 1985. — 391 с.
3. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 184 с.
4. Ионная имплантация и лучевая технология / Пер. с англ. Под ред. О.В. Снитко. — Киев: Наук. думка, 1988. — 353 с.
5. Гусев М.И. Ионная имплантация в металлах // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1982. — № 4. — С. 27—50.
6. Шулов В.А., Ягодкин Ю.Д. Стартово-инерционный механизм разрушения низколегированных сталей и жаропрочных сплавов при эксплуатационных испытаниях // Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф. "Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц". — Томск, 1988. — Ч. 3. — С. 120—122.

7. Шаркеев Ю.П., Диденко А.Н., Козлов Э.В. Дислокационные структуры и упрочнение ионно-имплантированных металлов и сплавов // Изв. вузов. Физика. — 1994. — № 5. — С. 92—108.
8. Wiedersich H. Kinetic processes during in bombardmeny in ion beam modification of Materials / Ed. M. Ullrich. — Amsterdam: North-Holland, 1985. — P. 1—9.
9. Folstaad D.V., Knapp I.A., Pope L.E. Effects of ion implanted C on the microstructure and surface mechanical properties of Fe alloy implanted Ti // Appl. Phys. Lett. — 1984. — Vol. 45, № 3. — P. 529—531.
10. Lagileski I., Gawlik G., Podgorski A. Structural modification of nitrogen implanted high-speed steel // Phys. Res. — 1988. — Vol. 8. — P. 213—215.
11. Ahmed M., Potter D. Microscopic processed accompanying Al + ion implantation of nickel // Acta metall. — 1985. — Vol. 33, № 2. — P. 2221—2232.
12. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. и др. Дислокационные структуры приповерхностных слоев чистых металлов после ионной имплантации // Поверхность.Физика, химия, механика. — 1989. — № 3. — С. 120—131.
13. Jonson E., Sarholt-Kristensen L., Iohansen A. Heavi ion implantation induced martensitic transformation in nickel and stainless steel // J. de Physique. — 1982. — Vol. 42, № 12. — P. 509—514.
14. Cullis A.B., Poate J.M., Boarders J.A. The phisical state of implanted tungsten in copper // Appl. Phys. Lett. — 1976. — Vol. 28. — P. 314—316.
15. Azzam A., Meyer O. Plastic deformation effect in high dose implanted systems // Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. — 1985. — Vol. B12, № 3. — P. 369—374.
16. Folstadt D.M. Metastable phase formation in ion-implanted metals // Ibid. — Vol. B7/8. — P. 11—19.
17. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. — М.: Атомиздат, 1972. — С. 433—473.
18. Бугаев С.П., Окс Е.М., Щанин П.М., Юшков Г.Ю. "Титан" — источник газовых и металлических ионов на основе контрагированного разряда и вакуумной дуги // Изв. вузов. Физика. — 1994. — № 3. — С. 53—65.
19. Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Korotaev A.D. et al. Phase transformation in Mo under simultaneous implantation of metal and gas ions // Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. — 1993. — Vol. B80/81. — P. 491—495.
20. Баженов Г.П., Бугаев С.П., Ерохин Г.П. и др. Импульсная имплантация ионов меди и рения в молибден // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 286, № 4. — С. 872—875.
21. Быковский Ю.А., Куликаускас В.С. и др. О структурных изменениях в самоимплантированном монокристалле хрома // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1986. — № 4. — С. 129 — 133.
22. Раховский В.И. Физические основы коммутации электрического тока в вакууме. — М.: Наука, 1970. — 536 с.
23. Олендзская Н.Ф., Радионовский В.Л., Григоренко В.Н. Приэлектродные процессы в техническом вакууме // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. по вопросам создания и методам испытания высоковольтной физической аппаратуры. — Томск, 1967. — С. 58.
24. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. — М.: Мир, 1966. — 715 с.
25. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность поликристаллических металлов: Автореф. ... дис. д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 1990. — 36 с.
26. Жукова С.И., Анищик В.М. Влияние ионного облучения на процессы ползучести поликристаллов висмута // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. — 1981. — Вып. 3 (17). — С. 70—72.
27. Анищик В.М., Жукова С.И. Влияние легирования на ползучесть кристаллов висмута // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. — 1981. — № 2. — С. 32—34.
28. Анищик В.М., Жукова С.И. Ползучесть поликристаллических материалов, облученных тяжелыми ионами // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энергет. наук. — 1982.— № 1. — С. 34—37.
29. Hall I.W. Effect of Ion Implantation of Greep of Molybdenum // J. Refract. and Hard Metals. — 1983. — Vol. 2, № 1. — P. 27—31.
30. Колобов Ю.Р., Раточка И.В. Влияние модификации поверхностных слоев на ползучесть молибдена // Проблемы прочности. — 1990. — № 7. — С. 58—62.

31. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. — М.: Наука, 1983. — 280 с.
32. Панин В.Е. Физические основы мезомеханики среды со структурой // Изв. вузов. Физика. — 1992. — № 4. — С. 5—18.
33. Савченко А.О. Влияние условий ионно-лучевых обработок на структурно-фазовые превращения в ОЦК-металлах и сплавах: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Томск, 1989. — 22 с.
34. Smith D.A., King A.N. On the mechanism of diffusion-induced boundary migration // Phil. Mag. — 1981. — Vol. A44, № 2. — P. 333—340.
35. Колобов Ю.Р., Марвин В.Б., Раточка И.В., Коротаев А.Д. Явление активации зернограничного проскальзывания диффузионными потоками атомов по внутренним поверхностям раздела // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 283, № 3. — С. 605—608.
36. Абдрашитов В.Г., Рыжов В.В. Моделирование динамики состава мишени при высокодозной ионной имплантации. — Томск, 1990. — 16 с. — (Препр. / ТНЦ СО РАН; № 47).
37. Moller W., Eckstein W. TRIDYN — A TRIM simulation code including dynamic composition changes // Nucl. Instr. Meth. — 1984. — Vol. B2. — P. 814—818.
38. Абдрашитов В.Г., Рыжов В.В. Моделирование имплантации ионов методом Монте-Карло. — Томск, 1992. — 46 с. — (Препр. / ТНЦ СО РАН; № 14).
39. Chou P., Ghoniem N.M. Precipitate dissolution by high energy collision cascades // J. Nucl. Mater. — 1983. — Vol. 117. — P. 55—63.
40. Cui Fu-Zhai, Li Heng-De. A Monte Carlo study of cascade fluctuation // Ibid. — 1985. — Vol. 133/134. — P. 353—356.
41. Vezkelethy G. Simulation of energetic ions in solids by Monte Carlo method // Kozp. fir. Kut. inter. — 1985. — № 107. — P. 27.
42. Мелькер А.И., Романов С.Н. Моделирование на ЭВМ радиационных повреждений и профиля внедренных атомов в твердых телах при облучении легкими ионами // ЖТФ. — 1982. — Т. 52, вып. 7. — С. 1362—1368.
43. Miyagawa Y., Miyagawa S. Computer simulation of ion beam penetration in amorphous target // Jap. J. Appl. Phys. — 1983. — Vol. 54, № 12. — P. 7124—7131.
44. Adesida I., Karapiperis L. Monte Carlo s.mulation of ion beam penetration in solids // Rad. Eff. — 1982. — Vol. 61. — P. 223—233.
45. Oven R., Bowyer M.D.J., Ashworth D.G. A transport equation model that is consistent with Monte Carlo simulations of ion implantation into infinite targets // J. Phys.: Condens. Matter. — 1993. — Vol. 5. — P. 2157—2170.
46. Biersack J.P., Haggmark L.G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets // Nucl. Instr. Meth. — 1980. — Vol. 174. — P. 257—269.
47. Brandt W., Kitagawa M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter // Phys. Rev. — 1982. — Vol. B25, № 9. — P. 5631.
48. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. Empirical stopping powers for ions in solids // Proc. Int'l Ion Engineering Congress. — Kyoto, 1983. — P. 1861—1873.
49. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах / А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 248 с.
50. Jahnel F., Ryssel H., Prinke G. et al. Description of arsenic and boron profiles implanted in SiO_2, Si_3N_4 and Si using Pearson distribution with four moments // Nucl. Instr. Meth. — 1981. — Vol. 182/183, Pt. 1. — P. 223—229.
51. Implanted arsenic and boron concentration profiles in SiO_2 layers / R. Schimko, C.E. Richter, K. Rogge, G. Schwarz, M. Trapp // Phys. Stat. Sol. — 1975. — Vol. A28. — P. 87—93.
52. Rybka V., Hnatowicz V., Kvitek J. et al. Determination of the range profilles of boron implanted into Si and SiO_2 // Ibid. — 1984. — Vol. 83. — P. 165.
53. Gibbons J.F., Mylroie S. Estimation of impurity profiles in ion-implanted amorphous target using joined Gaussian distributions // Appl. Phys. Lett. — 1973. — Vol. 22, N 4. — P. 268—269.
54. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физ. распыление одноэлементных твердых тел / Пер. с англ. под ред. Р. Бериша. — М.: Мир, 1984. — 336 с.
55. Sigmund P. Theory of sputtering. 1. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 184, № 2. — P. 383—416.

56. **Yamamura Y.** Yields of ion-induced sputtering of monoatomic solids // Proc. Int'l Ion Engineering Congress. — Kyoto, 1983. — P. 1875—1886.
57. **Абдрашитов В.Г., Рыжов В.В., Турчанский И.Ю.** Расчет температурных полей при высокодозной ионной имплантации. — Томск, 1991. — 16 с. — (Препр. / ТНЦ СО РАН; № 18).
58. **Brown I.G., Feinberg B., Galvin J.E.** Multiple stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc // J. Appl. Phys. — 1988. — Vol. 63. — P. 4889—4898.
59. **Аксенов А.И., Бугаев С.П., Емельянов В.И. и др.** Получение широкоапертурных пучков ионов металлов // ПТЭ. — 1987. — № 3. — С. 139—142.
60. **Абдрашитов В.Г., Рыжов В.В., Сергеев В.П., Яновский В.П.** Исследование температурного режима мартенситных сталей при высокодозовой ионной имплантации // Физика и химия обработки материалов. — 1992. — № 4. — С. 22—27.
61. **Королюк В.С., Портенко Н.И., Скороход А.В., Турбин А.Ф.** Справочник по теории вероятности и математической статистике. — М.: Наука, 1985. — 640 с.
62. **Абдрашитов В.Г., Рыжов В.В.** Аппроксимация распределений ионной имплантации функциями системы Пирсона. — Томск, 1991. — 49 с. — (Препр. / ТНЦ СО РАН; № 30).
63. **Абдрашитов В.Г.** Моделирование высокодозовой ионной имплантации в металлы в условиях науглероживания поверхности // Физика и химия обработки материалов. — 1994. — № 1. — С. 21—26.
64. **Smidt F.A., Sartwell B.D., Bunker S.N.** US Navy manufacturing technology program on ion implantation // Mat. Sci. Eng. — 1987. — Vol. 90. — P. 385—397.
65. **Potter D.J., Ahmed M., Lamonds S.** Microstructurel developments during implantation of metals // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. and Ion Beam Processing of Materials. — 1984. — Vol. 27. — P. 117—126.
66. **Dearnaley G.** The mechanicol propertics of ion implanted copper. // Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. — 1981. — Vol. 182/183. — P. 899—919.
67. **Кричевер Е.И.** Влияние низкотемпературной имплантации азота на субструктуру твердых сплавов // Физика и химия обработки.материалов. — 1990. — № 3. — С. 25—27.
68. **Комиссаров А.П., Махлин Н.А., Поляков В.А.** Изменения в поверхностных слоях металлов при низкоэнергетическом облучении ионами активного газа // Там же. — 1991. — № 3. — С. 5—13.
69. **Козьма А.А., Мылихин С.В., Соболь О.В., Аринкин А.В. и др.** Эффект дальнодействия при облучении поверхности // ФММ. — 1991. — № 7. — С. 168—175.
70. **Курильчик Е.В., Павлов П.В., Павлов А.П., Тетельбаум Д.И.** Эволюция свойств поликристаллических металлов (на примере пленок Fe, Ni и фольг пермаллоя при ионной имплантации) // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1992. — № 4. — С. 102—107.
71. **Павлов П.В., Тетельбаум Д.И., Курильчик Е.В. и др.** Эффект дальнодействия при ионном облучении металлических фольг // Металлы. — 1993. — № 3. — С. 78—83.
72. **Романов И.Г., Рябчиков А.И., Царева И.Н. и др.** О поверхностном упрочнении инструментальных сталей непрерывными и импульсными потоками ионов // Там же. — С. 113—121.
73. **Sood D.K., Dearnaley G.** Radiation Damage in Copper Single Cristals // J. Vac. Sci. Technol. — 1975. — Vol. 12, N 1. — P. 463—467.
74. **Voš M., Boerma D.O.** Lattice Damage in Single Cristals of Cu after Self-Implantation Studied by Channeling // Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. — 1986. — Vol. B15. — P. 337—340.
75. **Friendland E., Le Roux H., Malherbe J.B.** Deep Radiation Damage in Copper after Ion Implantation // Rad. Eff. Lett. — 1986. — Vol. 87. — P. 281—292.
76. **Павлов П.В.** Физические проблемы ионной имплантации твердых тел // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 1981. — Т. 3. — С. 95—102.
77. **Черников В.Н., Захаров А.П.** Приповерхностные дефекты в молибдене, облученном низкоэнергетическими ионами водорода и гелия при 1500 °С // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1984. — № 2. — С. 79—88.

78. Chernikov V.N., Zakharov A.P. Helium behaviour in tungsten under high-temperature irradiation from glow discharge // J. Nucl. Mat. — 1989. — Vol. 165. — P. 89—100.
79. Квасов Н.Т., Ярашюнас К.Ю., Спижук С.Ф., Шилина С.Ю. О закономерности распределения структурных нарушений в полупроводниках за пределами зоны торможения ионов при ионной бомбардировке // Физика и химия обработки материалов. — 1990. — № 5. — С. 9—13.
80. Бунин А.Ю., Гаврилов Н.В., Ивченко В.А. и др. Эффект дальнодействия в ионно-имплантированном сплаве Cu_3Au // ФММ. — 1990. — № 4. — С. 171—175.
81. Matthews L.M., Ball C.A.B. Transmission microscopy of carbon-implanted {111} copper serfaces // J. Appl. Phys. — 1987. — Vol. 61, № 6. — P. 2166—2169.
82. Таран А.А., Батуричева З.Б., Чайковский Э.Ф. Изменение дислокационной структуры в монокристаллах, облученных ионами аргона // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1988. — № 2. — С. 146—148.
83. Козлов Э.В., Терешко И.В., Попова Н.А. и др. Структурные изменения в приповерхностных и глубинных слоях меди под действием плазмы газового разряда // Цв. металлы. — 1991. — № 7. — С. 53.
84. Козлов Э.В., Терешко И.В., Ходырев В.И. и др. Формирование дефектной структуры при воздействии на металлы плазмы газового разряда // Изв. вузов. Физика. — 1992. — № 1. — С. 14—19.
85. Rauschenbach B. Phase formation in iron after high-fluence ion implantation // Abstracts of 8-th Inter. Conf. on Ion Beam Modification of Materials. — Heidelberg (Germany), 1992. — P. 32.
86. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Козлов Э.В. и др. Структурные изменения глубинных слоев материала после модификации ионными пучками и природа его упрочнения // Докл. АН СССР. — 1987. — Vol. 296. — P. 869—871.
87. Didenko A.N., Rjabchikov A.I., Isaev G.P. et al. Dislocation Structures in Near-Surface Layers of Pure Metals Formed by Ion Implantation // Mat. Sci. Eng. — 1989. — Vol. A115. — P. 337—341.
88. Шаркеев Ю.П., Пушкарева Г.В., Рябчиков А.И. Модификация микроструктуры и механических свойств чистых металлов ионными потоками высоких энергий // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1990. — № 10. — С. 90—91.
89. Абдрашитов В.Г., Бехерт А.Э., Гащенко С.А. и др. Последовательность формирования структурно-фазовых состояний в поверхностных и приповерхностных слоях молибдена при имплантации ионов углерода, меди, молибдена и свинца // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1993. — № 5. — С. 141—152.
90. Didenko A.N., Kozlov E.V., Sharkeev Yu.P. et al. Microstructure of the Near-Surface Layers of Ion-Implanted Policristalline Cu // Surf. Coat. Techn. — 1992. — Vol. 56. — P. 11—17.
91. Didenko A.N., Ligachev A.E., Sharkeev Yu.P. et al. Role of Tension in Microstructure Formation in Pure Metals effected by Ion Implantation // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 1991. — Vol. B61. — P. 441—445.
92. Didenko A.N., Ligachev A.E., Kurakin I.B., Sipailo M.G. Structurel changes of materials modified by ion beams and the nature of their hardening // Surf. Coat. Techn. — 1992. — Vol. 51. — P. 186—189.
93. Didenko A.N., Gashenko S.A., Kozlov E.V. et al. Structurel-phase state and dislocation microstructure in near surface Mo layers implanted with C, Cu, Mo and Pb ions // Abstracts of 8-th Intern. Conf. on Ion Beam Modification of Materials. — Heidelberg (Germany), 1992. — P. 133.
94. Didenko A.N., Kozlov E.V., Sharkeev Yu.P. et al. Observation of Deep Dislocation Structures and "Long-Range Effect" In ion-implanted α-Fe // Surf. Coat. Techn. — 1993. — Vol. 56. — P. 97—104.
95. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Ионная имплантация и "эффект дальнодействия" в поликристаллическом α-Fe // Металлы. — 1993. — № 3. — С. 122—129.
96. Байбарацкая М.Ю., Зубарев В.С., Машков Ю.К. и др. Исследование влияния ионной имплантации на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя титанового сплава и триботехнические характеристики металлополимерной трибосистемы // Изв. вузов. Физика. — 1992. — № 7. — С. 22.

97. Быков В.Н., Здоровцева Г.П., Троян В.А., Хмелевская В.С. Радиационные нарушения в монокристаллах молибдена при ионном облучении // Кристаллография. — 1977. — Т. 22. — С. 138—143.
98. Евстюхин А.И., Перлович А.И., Писарев А.А. и др. Рентгеновское изучение структурных изменений в объеме деформированных металлов под воздействием ионного облучения // Металлы. — 1983. — № 4. — С. 139—144.
99. Бородин С.Н., Крейндель Ю.Е., Месяц Г.А., Овчинников В.В. Эффект упорядочения при бомбардировке ускоренными ионами // Письма в ЖТФ. — 1989. — Т. 15, вып. 13. — С. 87—90.
100. Бородин С.Н., Крейндель Ю.Е., Месяц Г.А. и др. Нетепловые фазовые переходы и эффекты дальнодействия при облучении сплавов ускоренными ионами // Там же. — Вып. 17. — С. 51—55.
101. Kreindel Yu.E., Ovchinnikov V.V. Structurel transformations and long-range effects in alloys caused by gas ion bombardment // Vacuum. — 1991. — Vol. 42, № 1/2. — P. 81—83.
102. Крейндель Ю.Е., Овчинников В.В. Фазовые превращения нетепловой природы и эффекты дальнодействия при бомбардировке сплавов ионами газов // Физика и химия обработки материалов. — 1991. — № 3. — С. 14—20.
103. Хмелевская В.С., Соловьев С.П., Малынкин В.Г. Новое структурное состояние в металлических системах, индуцированное ионным облучением // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. — М.: ВИНИТИ, 1990. — Т. 2. — С. 151—192.
104. Мартыненко Ю.В. Эффекты дальнодействия при ионной имплантации //Там же. — 1993. — Т. 7. — С. 82—112.
105. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. — М.: Металлургия, 1990. — 216 с.
106. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 237 с.
107. Гусева М.И. Ионная имплантация в неполупроводниковые материалы // Итоги науки и техники. Сер. Физические основы лазерной и пучковой технологии. — М.: ВИНИТИ, 1989. — Т. 5. — С. 5—54.
108. Ягодкин Ю.Д. Ионно-лучевая обработка металлов и сплавов // Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка. — М.: ВИНИТИ, 1990. — Т. 24. — С. 167—221.

К главе 24

1. Сараев Ю.Н. Импульсные технологические процессы сварки и наплавки. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1994. — 108 с.
2. Сараев Ю.Н., Шпигунова О.И. Математическая модель плавления и переноса электродного металла с систематическими короткими замыканиями дугового промежутка // Свароч. пр-во. — 1992. — № 6. — С. 28—32.
3. Сараев Ю.Н., Шпигунова О.И. Компьютерное конструирование алгоритмов импульсного управления дуговыми сварочными процессами // Физика дуги и источники питания. — Киев: ИЭС им. Е.О. Патона АН Украины, 1992. — С. 74—75.
4. Айтауров Е.Е., Кректулёва Р.А., Платова Т.М. Построение уравнения состояния Fe—Ni сплавов на основе метода кластерных компонентов / Инженерно-физический сборник. — Томск: Изд-во Том. ун-та. — 1985. — С. 83—90.
5. Бушман А.В., Фортов В.Е., Шарипджанов И.И. Уравнение состояния металлов в широком диапазоне параметров // Теплофизика высоких температур. — 1977. — Т. 15, вып. 5. — С. 1095—1098.
6. Сараев Ю.Н. Управление переносом электродного металла при сварке в CO_2 с короткими замыканиями дугового промежутка // Автомат. сварка. — 1988. — N 12. — С. 16—23.
7. Математическое моделирование / Под ред. Дж. Эндрюса, Р. Мак-Лоуна. — М.: Мир, 1979. — 278 с.
8. Теория сварочных процессов / Под ред. В.В. Фролова. — М.: Высш. шк., 1988. — 558 с.
9. Акулов А.И., Бельчук Г.А., Демянцевич В.П. Технология и оборудование сварки плавлением. — М.: Машиностроение, 1979. — 431 с.

10. Кривошея В.Е. Применение методов подобия и размерностей для расчетов размеров швов при автоматической сварке под флюсом стыковых соединений без скоса кромок // Автомат. сварка. — 1978. — № 1. — С. 7—11.

К главе 25

1. Новые материалы и технологии. Конструирование новых материалов и упрочняющих технологий / В.Е. Панин, В.А. Клименов, С.Г. Псахье и др. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1993. — 152 с.
2. Безбородов В.П., Клименов В.А., Панин В.Е. и др. Возможности метода ультразвукового нагружения при нанесении газотермических покрытий // Ультразвуковые колебания и их влияние на механические характеристики конструкционных материалов: Сб. науч. тр. — Киев: Наук. думка, 1986. — С. 46—49.
3. Абрамов О.В., Добаткин В.И., Казанцев В.Ф. и др. Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов. — М.: Наука. — 1986. — 277 с.
4. Марков А.И. Ультразвуковая обработка материалов. — М.: Машиностроение. — 1980. — 237 с.
5. Панин В.Е., Клименов В.А., Безбородов В.П. и др. Субструктурные и фазовые превращения при ультразвуковой обработке мартенситной стали // Физика и химия обработки материалов. — 1993. — № 6. — С. 77—83.
6. Панин В.Е., Клименов В.А., Безбородов В.П. и др. Микроструктура и фазовый состав газотермического покрытия Ni—Cr—B—Si—Fe—C—Al // Там же. — № 2. — С. 100—106.
7. Панин В.Е., Клименов В.А., Перевалова О.Б. и др. Изменение структуры и фазового состава плазменного покрытия на основе никелевого сплава при воздействии мощным ультразвуком в процессе напыления // Там же. — 1994. — № 4-5. — С. 27—34.
8. Ивашкин Ю.А., Тяпунина Н.А. Генерация точечных дефектов при пластической деформации ультразвуком // Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов. — Тула: Изд. Тул. политех. ин-та. — 1982. — С. 35—38.
9. Шелудченко Л.М., Тихотович В.В., Горский В.В. и др. Распределение примесных атомов и межатомная связь в границах зерен деформированного прокаткой железа // Металлофизика. — 1990. — Т. 12, № 3. — С. 89—97.
10. Прокопенко Г.И., Герцрикен Д.С. Массоперенос и подвижность дефектов в металлах при ультразвуковой ударной обработке. — Киев, 1990. — 42 с. — (Препринт).
11. Егоров Б.В., Зворыкин Л.О., Тимофеев Б.Б. Гидродинамическая теория аномального массопереноса в твердых телах при ударных воздействиях // Металлофизика. — 1991. — Т. 13, № 1. — С. 124—127.
12. Абрамов О.В., Хорбенко И.Г., Швегла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. — М.: Машиностроение, 1984. — 275 с.
13. Остапенко В.А., Малолетнев А.Я., Кулемин А.В. и др. Повышение сопротивления малоцикловой ударной усталости высокопрочной стали ультразвуковым упрочнением // Вестн. машиностроения. — 1982. — № 10. — С. 42—43.
14. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов. — Киев: Наук. думка, 1987. — 544 с.

К главе 26

1. Huppmann W.J. The elementary mechanisms of liquid phase sintering. 2. Solution-reprecipitation // Z. Metallkunde. — 1979. — Vol. 70, H. 12. — P. 792—797.
2. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем со взаимодействующими компонентами. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. — 184 с.
3. Coble R.L. Reactiv sintering // Sintering-theory and practicei // Materials Science Monographs. — 1982. — Vol. 14. — P. 145—151.
4. Petrow G., Kaysser W.A., Amtenbrink M. Liquid phase and activated sintering // Ibid. — P. 27—36.
5. Kingery W.D. Sintering in the presence of a liquid phase // Ceramicfabrication processes. — 1958. — P. 131—143.
6. Lenel F.V. Sintering in the presence of a liquid phase // Trans. AJME. — 1948. — Vol. 175. — P. 878—905.

7. Cannon H.S., Lenel F.V. Same observations on the mechanism of liqid sintering // Pulver metallurgie. 1. Plansee seminar "De re metallica". — 1953. — P. 106—121.
8. Kingery W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase // J. Appl. Phys. — 1959. — Vol. 30, № 3. — P. 301—306.
9. Lee D.J., German R.M. Sintering behaviour of iron-aluminum powder mixes // Int. J. Powder Metal. and Powder Techn. — 1985. — Vol. 21, № 1. — P. 9—14, 16—21.
10. Савицкий А.П., Романов Г.Н., Марцунова Л.С. Деформация порошковых тел алюминий—медь при жидкофазном спекании // Порошковая металлургия. — 1985. — № 8. — С. 39—43.
11. А.С. 1749284 СССР. Пористый спеченный сплав / А.П. Савицкий, Н.М. Русин и др. // Бюл. изобрет. — 1992. — № 27.
12. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: В 2 т. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1, 2.
13. Бурцев Н.Н., Савицкий А.П. Дилатометр для исследования процессов жидкофазного спекания // Порошковая металлургия. — 1982. — № 12. — С. 84—88.
14. Cai Yixang., Lin Bing., Huang Peigun. The poreforming role through diffusion between Al and Ti powder // J. Cent. — S. Inst. Min. and Met. Чжупнань куанчасисюзюань сиэсио. — 1988. — Vol. 19, № 5. — P. 546—552.
15. Мовчан В.А. Структурный максимум прочности двухфазных неорганических материалов дисперсного типа // Докл. АН УССР. Сер. А. — 1987. — № 7. — С. 79—81.
16. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. — С. 214.
17. Русин Н.М., Савицкий А.П. Жидкофазное спекание порошковых смесей в системе алюминий — железо // Порошковая металлургия. — 1993. — № 1. — С. 28—32.
18. Русин Н.М., Савицкий А.П. Спеченный алюминиевый сплав с низким линейным коэффициентом термического расширения // Новые конструкционные материалы и покрытия: Сб. трудов. — Томск: Изд. Томск. фил. СО АН СССР. — 1988. — С. 11—15.

К главе 27

1. Exner N.E. Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides // Nit. Met. Rev. — Vol. 4, N 4. — P. 149—173.
2. Almond E.A. Strength of Hard Metals // Metal Sci. — 1978. — № 12. — P. 587 — 592.
3. Sarin V.K., Johannson T. On the Deformation of WC — Co Cemented Carbides // Ibid. — 1975. — № 9. — P. 472—476.
4. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1971. — 247 с.
5. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Егорушкин В.Е. и др. Спектр возбужденных состояний и вихревое механическое поле в деформируемом кристалле // Изв. вузов. Физика. — 1987. — № 1. — С. 34—51.
6. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 224 с.
7. Кульков С.Н., Полетика Т.М. Гетерофазные материалы со сдвиговой неустойчивостью: структурные уровни деформации и разрушения. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. — С. 187—204.
8. Кондратьев В.В., Пушин В.Г., Романова Р.Р. О динамическом и квазистатическом характере смешения атомов вблизи мартенситного превращения // ФММ. — 1978. — Т. 45, № 5. — С. 1009—1014.
9. Кульков С.Н., Яблокова О.В. Структура и свойства сплавов TiC — сталь Г13 // Изв. вузов. Чер. металлургия. — 1992. — № 4. — С. 51—53.
10. Кульков С.Н., Гнюсов С.Ф. Ударно-волновое разрушение композитов со структурно-неустойчивой связкой // Физика горения и взрыва. — 1992. — № 4. — С. 113—115.
11. Cuper G. Micromechanics and Fracture // Fracture and Fatigue / Ed. by L. Broutman. — 1974. — Vol. 5.
12. Chairfield C. The relationships between the fracture toughness of WC — Co cemented capbides and their microstructural parameters // Proc. 5-th Eur. Symp. Powder Met. — Sodertalje, 1978. — Vol. 2.

13. Kulkov S.N., Melnikov A.G. Sintering and High-Temperature Extrusion of Hard Alloys with Damping Binders // Sci. Sintering. — 1990. — Vol. 22(2). — P. 65—72.
14. Кульков С.Н., Новиков А.В. Формирование демпфирующей структуры в твердых сплавах с помощью горячей экструзии // Новые материалы и технологии. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1993. — С. 35—56.
15. Warren R., Johannesson B. The fracture toughness of hard metals // Refrectory and Hard Metal. — 1984. — № 12. — P. 187—191.
16. Кульков С.Н., Полетика Т.М., Чухломин А.Ю., Панин В.Е. Влияние фазового состава порошковых композиционных материалов TiC — NiTi на характер разрушения и механические свойства // Порошковая металлургия. — 1984. — № 8. — С. 88—92.
17. Акцептованная заявка Японии № 54—27815.
18. Бурков П.В., Кульков С.Н. Применение безвольфрамового твердого сплава с демпфирующей связкой для черновой обработки материалов // Новые конструкционные материалы. — Томск. — 1988. — С. 36—38.
19. Кравчик А.Е., Нечипор В.С., Савельев Г.А., Арданьян С.С. Влияние размола на фазовый состав и структуру безвольфрамового сплава карбид титана — никель — молибден // Порошковая металлургия. — 1976. — № 12. — С. 30—36.
20. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. — М.: Металлургия, 1975.
21. Васильев Д.М., Трофимов В.В. Современное состояние рентгеновского способа определения макронапряжений // Завод. лаб. — 1984. — № 7. — С. 20—29.
22. Русаков А.А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977.
23. Свердлова Б.М., Фуке М.Я. Особенности остаточных напряжений в поверхностном слое шлифовальных изделий из гетерофазных материалов // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1984. — № 8. — С. 130—135.
24. Гусев А.Н., Корнилов В.С. Газохроматографическое определение азота и кислорода в тугоплавких материалах // Завод. лаб. — 1975. — № 8. — С. 9—22.
25. Lee H.C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten Carbide // Mat. Sci. Engeneering. — 1978. — Vol. 33. — P. 125—133.
26. Богомолов А.М., Дзодзиев Г.Т., Пак Ю.А. и др. Структурные особенности порошков карбида титана // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1988. — Т. 24, № 10. — С. 1726—1730.
27. Лоладзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента. — М.: Машиностроение. — 1982. — 320 с.
28. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1971. — 248 с.
29. Warren R., Waldron M.B. Microstructural development during the liquid-phase sintering of cemented carbides // Powder metallurgy. — 1972. — Vol. 15, № 30. — P. 180—201.
30. Chermant J.L., Coster M. Quantitative analysis of particle growth in Tic — Ni alloys // J. Microscopy. — 1977. — Vol. 12, № 3. — P. 269—281.
31. Волкова Н.М., Дудорова Т.А., Гуревич Ю.Г. Влияние времени выдержки на рост карбидного зерна в сплавах TiC — Ni // Порошковая металлургия. — 1989. — № 8. — С. 33—38.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Научное издание

Панин Виктор Евгеньевич
Макаров Павел Васильевич
Псахье Сергей Григорьевич и др.

ФИЗИЧЕСКАЯ МЕЗОМЕХАНИКА

и компьютерное конструирование материалов

В двух томах

Том 2

Редактор *М.Б. Успенская*
Художественный редактор *Л.В. Матвеева*
Художник *В.И. Шумаков*
Технический редактор *Л.П. Минеева*

Н/К

ЛР № 020297 от 27 11.91. Сдано в набор 26.01.95. Подписано в печать 17.03.95. Бумага типографская. Формат 60 × 90 1/16. Гарнитура таймс Офсетная печать. Усл. печ. л. 20+0,5 печ. л. на мел. бум. Уч.-изд. л. 22 Тираж 1086 экз. Заказ № 272.

"Наука". Сибирская издательская фирма РАН. 630099 Новосибирск, ул. Советская, 18.

Оригинал-макет изготовлен на настольной издательской системе.

Новосибирская типография № 4 РАН. 630077 Новосибирск, ул. Станиславского, 25